

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. В.И. УЛЬЯНОВА ЛЕНИНА**

(На правах рукописи)

БАШИРОВ ФЭРИД ИСРАФИЛОВИЧ

**СПЕКТРОСКОПИЯ
ЗАТОРМОЖЕННЫХ ДВИЖЕНИЙ
МОЛЕКУЛ В КРИСТАЛЛАХ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

КАЗАНЬ – 2006

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

ВВЕДЕНИЕ

Предмет исследования.	5
Актуальность темы диссертации.	8
Цель диссертации.	11
Новизна исследования.	11
Защищаемые положения.	13
Достоверность результатов.	15
Личный вклад автора.	16
Список сокращений.	17

Глава 1. ПРОБЛЕМА ЗАТОРМОЖЕННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ДВИЖЕНИЙ И ЕЕ РЕШЕНИЕ ДЛЯ КРИСТАЛЛОВ

1.1. Физические модели заторможенных молекулярных движений. .	18
1.1.1. Модель вращательной диффузии и модель фиксированных угловых скачков.	18
1.1.2. Свойства симметрии заторможенного движения молекул. .	24
1.1.3. Модель расширенных угловых скачков.	27
1.2. Обоснование методики решения проблемы.	35
1.3. Решение проблемы заторможенных молекулярных движений. . .	39

Глава 2. УГЛОВЫЕ ФУНКЦИИ АВТОКОРРЕЛЯЦИИ, СИММЕТРИЗОВАННЫЕ ПО КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИМ ТОЧЕЧНЫМ ГРУППАМ

2.1. Общий вид автокорреляционных функций.	47
2.2. Автокорреляционные функции 1-го ранга.	50
2.2.1. Точечные группы кубической сингонии О и Т.	51

2.2.2. Точечные группы аксиальной симметрии C_n ($n = 3, 4, 6$).	54
2.2.3. Точечные группы вращения D_n ($n = 3, 4, 6$).	58
2.2.4. Точечная группа вращения D_2	60
2.2.5. Точечная группа вращения C_2	63
2.3. Автокорреляционные функции произвольного ранга.	65
2.4. Обсуждение.	67

Глава 3. ФОРМА СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ И ОПТИЧЕСКОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

3.1. Частотный спектр диэлектрической проницаемости.	95
3.2. Форма колебательных линий инфракрасных спектров.	101
3.3. Форма колебательных линий релеевского и комбинационного рассеяния света.	107
3.4. Обсуждение и сравнение с экспериментом.	112

Глава 4. ЯДЕРНАЯ МАГНИТНАЯ СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

4.1. Общие положения.	121
4.2. Экспериментальная техника, образцы.	124
4.3. Релаксация в ядерных системах с кубической симметрией заторможенного движения.	126
4.3.1. Расчетные соотношения.	126
4.3.2. Протонная релаксация в монокристаллическом хлориде аммония.	129
⇒ Область медленного движения в лабораторной системе координат.	132

⇒ Расчет вероятностей переориентации ионов NH_4^+ в упорядоченной фазе NH_4Cl	137
⇒ Область быстрого движения в л.с.к.	138
⇒ О магнитной релаксации дейтронов в монокристалле ND_4Cl	140
4.3.3. Релаксация протонов и дейтронов в поликристаллическом хлориде аммония.	140
4.3.4. Локальная симметрия и движение катионов аммония.	142
4.4. ЯМР-релаксация в кристаллах, содержащих атомные группы осевой симметрии вращения CH_3 и NH_3	147

Глава 5. НЕКОГЕРЕНТНОЕ РАССЕЯНИЕ НЕЙТРОНОВ

5.1. Основы теории некогерентного рассеяния нейтронов.	157
5.2. Функция некогерентного рассеяния нейтронов.	160
5.3. Обсуждение и сравнение с экспериментом.	163

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты, научная и практическая значимость	176
1. Теоретические результаты	176
2. Результаты экспериментальных приложений.	177
3. Научная и практическая значимость	178
Л и т е р а т у р а	180

ВВЕДЕНИЕ

Предмет исследования

Физико-химические свойства вещества тесно связаны с его структурой и подвижностью атомов, молекул и их фрагментов. Для изучения тепловых движений молекул в конденсированной фазе вещества широко привлекаются методы электромагнитной спектроскопии, такие как диэлектрическая, инфракрасная, рассеяния света, нейтронографии и магнитного резонанса. В кристаллах атомы и молекулы упорядочены с определенной локально-точечной и периодической пространственной структурой [1 – 5]. В молекулярных кристаллах узлы кристаллической решетки заняты молекулами, и связь между молекулами осуществляется слабыми силами Ван-дер-Ваальса, главным образом, дисперсионными [2]. Потенциальная энергия межмолекулярной связи составляет порядка десяти килоджоулей на моль.

Молекулярные кристаллы формируются при отвердевании, неорганических и органических соединений, например, таких, как CH_4 (метан), NH_3 (аммиак), CO_2 (сухой лед), H_2S (сероводород), $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ (нормальные алканы), C_6H_6 (бензол), $\text{CHNH}_3+\text{COO-R}$ (аминокислоты), $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ (адамантан). Атомные группы CH_2 , CH_3 и NH_3 , рассматриваемые как геометрические твердые фигуры в конденсированном состоянии соответствующих соединений, и молекулы CH_4 , NH_3 , CO_2 , H_2S , C_6H_6 и $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ имеют несколько ориентационных потенциальных ям, разделенных энергетическими барьерами, и между этими ямами могут совершать вращательные перескоки. Подвижные многоатомные ионы аммония NH_4^+ , фторбората BF_4^- и фторбериллата BeF_4^{2-} , входящие в состав ионных кристаллов, например, NH_4Cl , NH_4F , NH_4Br , NH_4I , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$,

$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, NH_4BF_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$, также ориентационно не упорядочены. В кристаллогидратах $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и др. подвижными являются молекулы воды.

В таких кристаллах возможна ориентационная подвижность и, как следствие, неопределенность углового положения молекул. Случайное ориентационное движение молекул в кристаллах, происходящее при не слишком низких температурах ($T \geq 40 \text{ K}$), относится к классическим тепловым активационным процессам [6] и называется заторможенным молекулярным вращением [7, 8]. В общем случае теплового движения молекул, происходящего путем вращения молекулы, как целое или ее частей, атомного обмена или конформационного превращения, оно называется заторможенным молекулярным движением (ЗМД). Присутствие случайных молекулярных движений отражается на общезначимых свойствах кристаллов [2]. Молекулярные кристаллы, как правило, обладают низкой температурой плавления (до $\approx 500 \text{ K}$). В них чаще всего наблюдаются несколько структурных модификаций. Свойства ЗМД зависят от состава и строения молекул, их взаимодействия с ближайшим окружением, основных термодинамических параметров состояния вещества и внешнего воздействия.

Благодаря относительной простоте структуры, молекулярные кристаллы являются удобными объектами для проверки физических теорий. Прямых методов исследования ЗМД не существует. Наиболее эффективными экспериментальными методами косвенного исследования ЗМД являются методы спектроскопии комбинационного и релеевского рассеяния света (РРС и КРС), инфракрасной спектроскопии (ИКС), спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР), электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР), некогерентного рассеяния нейтронов (НРН) и диэлектрической спектроскопии (ДС). При наличии подходящей теории они позволяют установить, какие атомы находятся в

движении, тип и частотный диапазон их движения, энергию активации движения, структурные параметры движущейся системы, влияние фазовых переходов на характер и параметры движения [9 – 30]. Физические сведения о ЗМД содержатся в релаксационных константах и форме спектральных линий.

Современные методики теоретического описания скоростей релаксации и формы спектральных линий основаны на применении техники корреляционного анализа случайных молекулярных физических величин [7 – 14, 18 – 22, 25 – 57]. Результаты расчетов зависят как от особенностей молекулярных физических величин, так и от гипотетической модели молекулярного движения.

В настоящее время накоплен обширный экспериментальный и теоретический материал по изучению тепловых движений молекул в конденсированной фазе вещества. Достаточно достоверными являются результаты исследований локальных движений малых молекул в жидкостях [6, 10 – 21, 25 – 27, 29 – 30, 34 – 38, 46, 54]. Неоднозначной, однако, оказалась трактовка теплового движения молекул в твердых телах [6 – 8, 17, 19, 21, 22, 28, 30, 33, 39 – 45, 47 – 51, 53, 55 – 85]. И, несмотря на то, что между молекулярными кристаллами и жидкостями имеется больше сходства в принципиальных физических свойствах, чем различий [2, 6], не было единой точки зрения на описание ЗМД в конденсированных средах. Распространенные теории были развиты в рамках двух принципиально отличающихся физических моделей ЗМД: модели вращательной диффузии (МВД) [10, 12 – 16, 18 – 20, 27, 34 – 38, 46, 54] и модели фиксированных угловых скачков (МФУС) [6 – 8, 28, 33, 40, 44, 45, 47, 48 – 53, 56, 62, 68, 70, 74]. Однако существующие теории не давали гарантии адекватного согласия теоретических и экспериментальных результатов при обращении к структурным данным. Кроме того, не принимались во внимание анизотропные свойства ЗМД в твердых телах [7, 8, 19, 30, 33, 39, 58 – 73,

76, 78 – 85]. Между тем, их учет позволил улучшить согласие между теорией и экспериментом в поликристаллах [28, 40, 44, 45, 47 – 51, 56, 57, 61, 62, 76] и частично в монокристаллах [28, 40 – 51, 56, 57, 65, 74, 75, 77].

Следует заметить, что современная измерительная техника позволяет получать качественные молекулярные спектры в широком частотном и временном диапазоне. Общетеоретические подходы к описанию спектров и релаксационных явлений разработаны с достаточной степенью надежности. Однако существовавшее разнообразие теорий ЗМД не способствовало прогрессу в практическом использовании обильной информации, содержащейся в экспериментальных данных. Поэтому предметом данного исследования стало решение фундаментальных проблем, связанных с теоретическим описанием спектральных характеристик молекулярных физических величин в молекулярных кристаллах и жидкостях.

Актуальность темы диссертации

Одной из фундаментальных проблем физики, решение которой имеет значение для современной техники, является разработка теории, связывающей строение вещества с его свойствами. Решение этой проблемы позволяет без синтеза большого числа веществ некоторого ряда и без экспериментального исследования их физико-химических и технологических свойств рассчитать эти свойства по заданным характеристикам строения и по малому числу параметров, определяемых из экспериментальных данных, полученных для немногих тел этого ряда. Изучение строения вещества неразрывно связано с исследованием строения и движения молекул и составляющих частиц: ядер, электронов, атомов, ионов и молекулярных фрагментов.

Установление природы межмолекулярных взаимодействий и характера молекулярного движения является задачей молекулярной физики, в которой большинство проблем решается методами термодинамики и статистической физики. Межмолекулярные взаимодействия в газах – ”слабые“, и движение молекул газа можно считать свободным в промежутке времени между двумя последовательными соударениями. Межмолекулярные взаимодействия, присутствующие в жидких и твердых веществах, превращают задачу статистического описания движения молекул в сложную динамическую проблему многих тел.

Трудности, испытываемые динамическими теориями описания физики конденсированных сред, привели к развитию альтернативных методик изучения молекулярного движения. Они построены на определенных гипотетических моделях молекулярного движения и математического моделирования и не обходятся без введения в теорию физически обоснованных феноменологических параметров. Вместе с тем, любая модель, являясь идеализацией какого-либо типа движения, нуждается в тщательной проверке ее соответствия реальному движению молекул. Такая проверка выполняется путем постановки экспериментов на природных и синтезированных объектах, а при отсутствии таковых, при помощи компьютерного моделирования. Единообразие описания экспериментальных фактов, полученных различными экспериментальными методиками, в сочетании с соответствием теоретических расчетов экспериментальным данным, является, на наш взгляд, главным критерием качества физической теории.

Трудности количественной интерпретации формы спектральных линий в молекулярных кристаллах в присутствии ЗМД свидетельствовали в пользу того факта, что существовавшие теории молекулярного движения не были достаточно совершенными. Отсутствие единой теории ЗМД для

твердых и жидких тел затрудняло осмысление накопленных экспериментальных данных и постановку новых исследований.

Решение проблемы ЗМД в кристаллах имеет как самостоятельное значение, так оно является важным и в прикладном плане. Понимание природы структурных фазовых превращений и процесса предплавления, явлений пьезо- и сегнетоэлектричества, двулучепреломления, вращения плоскости поляризации света, установление точной геометрии, величины и распределения потенциала внутрикристаллического поля, определение молекулярных констант, таких как межатомные расстояния, характеристики внутренних градиентов электрического поля, ориентации осей вращения молекул, вероятностей элементарных поворотов, частотного спектра и энергетических барьеров молекулярного движения – вот, далеко не полный перечень полезной информации, который может быть получен как результат изучения заторможенных молекулярных движений в кристаллах. Особенно остро стоит вопрос адекватной трактовки новых экспериментов в свете достижений техники ЯМР высокого разрешения в твердых телах и возможности изучения медленных и сверх медленных молекулярных движений [23, 24].

Жидкие кристаллы образуют целый класс веществ, для которых изучение ориентационного упорядочения представляет особую значимость. В органических соединениях, полимерах, лекарственных средствах и биологических объектах редкие молекулы не содержат фрагментов, обладающих вращательными или конформационными степенями свободы, или же в них происходит атомный обмен. Следует полагать, что особенностями движения этих фрагментов и атомов во многом определяются биологические свойства, а также технологическое и фармакологическое применение данных веществ.

Кроме того, установление законов молекулярного движения позволяет получить сведения о том, как взаимодействия различной

природы зависят друг от друга, например, магнитные и электрические взаимодействия ядер и электронов от механических и, наоборот; от внешних условий – температуры, давления, электрических и магнитных полей и т. д.; состава и количества примесей; структурных дефектов и пр. Знание этих законов, в конечном итоге, является стимулом выращивания новых кристаллов и синтеза новых веществ с заданными характеристиками.

Ясно, что перечисленные примеры не исчерпывают всего многообразия научных и прикладных задач, для решения которых экспериментальное изучение и теоретическое осмысление проблемы заторможенных движений молекул в жидких и твердых телах имеет первостепенное значение.

Цель диссертации

Разработка теории локальных заторможенных движений малых молекул в кристаллах и ее приложений к описанию относительной интенсивности сигналов диэлектрической, оптической, ЯМР-релаксационной и нейтронной спектроскопии в молекулярных кристаллах и жидкостях.

Новизна исследования

- Новизна исследования заключается в оригинальности решения проблем, существующих в спектроскопии заторможенных молекулярных движений и в приоритетном применении общетеоретических положений в физике конденсированных молекулярных систем, а именно:

- новой модели заторможенных молекулярных движений в кристаллах – модели расширенных угловых скачков;
 - новой классификации состояний заторможенного движения молекул – классификации по неприводимым представлениям точечных групп симметрии молекулярного движения, а не по положениям, как это принято в альтернативных моделях ЗМД;
 - способа учета влияния симметрии окружения на движение молекулы, заключающегося в использовании нового феноменологического параметра движения – динамического веса заторможенного состояния;
 - уравнения Колмогорова-Чепмена в конечных разностях для решения стохастической задачи о переориентационном движении молекул;
 - теории представлений точечных групп симметрии вращения для описания свойств симметрии ЗМД.
- Развитая теория ЗМД доведена до уровня ее практического применения. Предложены новые аналитические выражения, предназначенные для описания на количественном уровне экспериментальных данных по спектроскопии заторможенных движений малых молекул в кристаллах и жидкостях, полученных методами:
- инфракрасного поглощения света,
 - релеевского и комбинационного рассеяния света,
 - диэлектрической спектроскопии,
 - магнитной релаксации дипольных и квадрупольных ядер и
 - некогерентного рассеяния нейтронов.

Защищаемые положения

1. Физическая концепция проблемы ЗМД

- Классификация заторможенных состояний молекул по неприводимым представлениям кристаллографических точечных групп симметрии вращения. Внедрение в практику описания случайного молекулярного движения нового феноменологического параметра – динамического веса заторможенного состояния.
- Модель заторможенного движения малых молекул в кристаллах – модель расширенных угловых скачков, основанная на гипотезе о том, что локальное тепловое движение молекул осуществляется посредством случайных классических поворотов молекулярных векторов на конечные углы с сохранением симметрии заторможенных состояний между стационарными ориентационными положениями, плотность вероятности которых задается непрерывной периодической функцией распределения.

2. Математическое обеспечение физической модели ЗМД

- Приоритетное применение теории представлений конечных точечных групп вращения для учета свойств симметрии в случайном молекулярном движении.
- Приоритетное применение уравнения Колмогорова-Чепмена в конечных разностях для решения стохастической задачи молекулярной физики.

3. Аналитическая форма теоретических соотношений

- Общий и явный вид угловых автокорреляционных функций единичных сферических тензоров, симметризованных по кристаллографическим точечным группам вращения.
- Спектральное распределение относительной интенсивности инфракрасного поглощения света, релеевского и комбинационного рассеяния света, упругого и квазиупругого некогерентного рассеяния нейтронов, комплексной диэлектрической проницаемости и скорости ядерной магнитной релаксации в лабораторной и вращающейся системах координат.

4. Экспериментальная поддержка теоретических положений работы

- Экспериментальное обнаружение и количественное обоснование анизотропии скоростей протонной спин-решеточной релаксации в кубическом монокристалле хлорида аммония. Определение позиционной симметрии и расчет параметров заторможенного вращения катионов аммония.
- Новая количественная интерпретация экспериментальных данных по ЯМР-релаксации в дипольных трехспиновых системах в 63-х поликристаллических твердых телах.
- Теоретическое обоснование экспериментального факта равенства времен корреляции физических величин, являющихся тензорами 1-го и 2-го ранга, для локальных форм заторможенного движения малых молекул в жидкостях.
- Использование новых теоретических выражений для интерпретации угловой зависимости интенсивности внутренних мод колебательных

линий комбинационного рассеяния света в монокристаллах NaNO_3 , LiNO_3 и ZrSiO_4 .

- Новая интерпретация экспериментальных данных по измерениям интенсивности упругого некогерентного рассеяния нейтронов в порошке гидросульфата рубидия RbHS .

Достоверность результатов

Достоверность результатов заключается в практической направленности работы для количественного описания экспериментальных данных по спектроскопии кристаллов с внутренними движениями координированных групп атомов. Расчетные данные приведены в удобном для их применения виде и табулированы. Результаты исследований находятся в согласии с общефизическими критериями, такими как принцип Неймана [1], принципами геометрической и динамической инвариантности [139 – 143, 152 – 155], данными из смежных областей физики конденсированного состояния вещества [1 – 4, 9 – 12, 16, 17, 22, 144 – 151, 155, 157 – 160] и модельными экспериментами [17, 30, 41, 58 – 85, 137, 138, 165 – 176, 180 – 192, 195 – 210]. В предельных случаях теоретические выводы совпадают с известными решениями и дополняют их [1 – 5, 10 – 19, 25 – 30, 33 – 37, 46, 47, 54, 55, 144, 148 – 150, 152 – 156]. Эффективность новых соотношений подтверждена примерами обсуждения известных экспериментальных данных, получивших и не получивших в свое время адекватного описания. Применение новых теоретических соотношений позволяет повысить надежность получаемых из эксперимента микроскопических характеристик конденсированных молекулярных систем.

По материалам диссертации опубликованы 54 печатные работы [41, 80, 88 – 136, 211 – 213], из которых работы [91, 112 и 123] – обзорные

статьи. Результаты исследований докладывались на международных и Всероссийских конференциях, симпозиумах и семинарах: в Питтсбурге (США), Сан-Миниато (Италия), Берлине (Германия), Аркашоне (Франция), Киеве (Украина), Вильнюсе (Литва), Санкт-Петербурге, Казани, Воронеже, Йошкар-Оле. Основными работами являются статьи, опубликованные в реферируемых научных Всесоюзных, Российских и международных изданиях [41, 80, 89 – 94, 98 – 103, 112, 113, 117 – 119, 123, 128, 130 – 132, 134, 136].

Личный вклад автора

Представленная в диссертации точка зрения на решение проблемы заторможенных молекулярных движений в кристаллах возникла, благодаря обнаруженной автором анизотропии времен протонной релаксации в лабораторной и вращающейся системах координат в кубическом кристалле хлорида аммония [41]. Согласно законам общей кристаллофизики она не должна была бы наблюдаться в данном случае, и не вписывалась в рамки существовавших теорий. Исследованные образцы монокристаллов хлорида аммония были выращены автором. Эксперимент был выполнен на разработанной и изготовленной автором оригинальной аппаратуре когерентного импульсного ЯМР для изучения релаксационных явлений в лабораторной и вращающейся системах координат в твердых телах при различных амплитудах вращающегося магнитного поля в широком температурном интервале [86].

В опубликованных в соавторстве работах, за исключением работы [80], диссертанту принадлежат все принципиальные теоретические и экспериментальные разработки и результаты. В работе [80] автор выполнил теоретическую часть и был консультантом в экспериментальной части.

Список сокращений:

АКФ	—	автокорреляционная функция,
АТГ	—	абстрактная точечная группа,
ДС	—	диэлектрическая спектроскопия,
ЗМД	—	заторможенное молекулярное движение,
ИКС	—	инфракрасная спектроскопия,
КРС	—	комбинационное рассеяние света,
МВД	—	модель вращательной диффузии,
МРУС	—	модель расширенных угловых скачков,
МФУС	—	модель фиксированных угловых скачков,
НП	—	неприводимое представление,
НРН	—	некогерентное рассеяние нейтронов,
РРС	—	релеевское рассеяние света,
ФСП	—	функция спектральной плотности,
ЭПР	—	электронный парамагнитный резонанс,
ЯКР	—	ядерный квадрупольный резонанс,
ЯМР	—	ядерный магнитный резонанс,
в.с.к.	—	вращающаяся система координат,
к.с.к.	—	кристаллографическая система координат,
л.с.к.	—	лабораторная система координат,
м.с.к.	—	молекулярная система координат.

ГЛАВА 1. ПРОБЛЕМА ЗАТОРМОЖЕННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ДВИЖЕНИЙ И ЕЕ РЕШЕНИЕ ДЛЯ КРИСТАЛЛОВ

1.1. Физические модели заторможенных молекулярных движений

1.1.1. Модель вращательной диффузии и модель фиксированных угловых скачков

У истоков систематического теоретического изучения локальных заторможенных движений молекул находится работа П. Дебая [10], который решил задачу о вращательном движении броуновской частицы, отождествляемой с молекулой, в вязкой среде. С тех пор теоретическая модель Дебая успешно применяется для описания тепловых вращательных движений “больших” молекул жидкости. Согласно этой модели поворот некоторой молекулы на конечный угол порядка одного радиана происходит в результате совершения этой молекулой бесконечно большого числа угловых смещений на бесконечно малые углы, случайные по направлению и во времени. Модель Дебая называется простой вращательной диффузией. Современную форму теория простой вращательной диффузии приобрела в работах акад. К. А. Валиева [13, 14].

Строгое решение стохастической задачи для вращательных блужданий молекулы – волчка в изотропной матрице с применением теории представлений непрерывных групп вращения было получено Е. Н. Ивановым [34]. С этой целью вместо использованного Дебаем дифференциального уравнения диффузии было привлечено уравнение Колмогорова-Чепмена в интегральной форме [31]. Согласно этой модели случайное локальное движение молекулы происходит посредством ее поворотов на конечные углы с непрерывным колоколообразным распределением плотности вероятности углов поворотов. Мгновенные

угловые положения молекулы имеют равномерное распределение. Модель получила название скачкообразной вращательной диффузии [54].

Функции корреляции $K_m^{(\nu)}(t)$ компонентов единичных сферических тензоров $Y_m^{(\nu)}(g) \equiv Y_m^{(\nu)}(\mathcal{G}, \varphi)$, вычисленные в рамках модели простой или скачкообразной вращательной диффузии молекул, отличаются друг от друга только способом задания временных параметров движения τ_ν – времен корреляции молекулярных переменных [10, 13, 14, 18, 19, 27, 34 – 38, 46, 54]. Например, для молекул типа сферического волчка функции $K_m^{(\nu)}(t)$ равны:

$$K_m^{(\nu)}(t) = \frac{1}{4\pi} \exp\left(-\frac{t}{\tau_\nu}\right). \quad (1.1.1)$$

В модели Дебая времена корреляции τ_ν зависят от константы изотропной вращательной диффузии молекулы D и ранга тензора молекулярной физической величины ν , а в модели Иванова – от среднего времени между двумя последовательными актами вращения τ , плотности вероятности однократного поворота $p(\Omega)$ на угол Ω и ранга тензора молекулярной физической величины ν . Формулы расчета времен корреляции, соответствующих двум разновидностям модели МВД приведены ниже:

$$\tau_\nu = \frac{1}{\nu(\nu+1)D} \quad (1.1.2)$$

и

$$\tau_\nu = \frac{\tau}{1 - \int_0^\infty p(\Omega) T^{(\nu)}(\Omega) d\Omega}, \quad (1.1.3)$$

где $T^{(\nu)}(\Omega)$ – оператор поворота. В модели простой вращательной диффузии отражены макроскопические особенности молекулярного движения, основанные на гидродинамической теории вязкости, тогда как в модели скачкообразной диффузии были впервые введены в употребление элементы микроскопического, статистического поведения молекул в вязкой среде. Благодаря зависимости времен корреляции от ранга тензора молекулярной величины, были объяснены экспериментально наблюдаемые факты несовпадения констант вращательной диффузии больших молекул, полученных из спектров ЯМР-релаксации и молекулярного рассеяния света, с одной стороны, и диэлектрических и инфракрасных спектров, с другой стороны [14].

Вместе с тем, факт совпадения времен корреляции малых молекул, полученных из экспериментов по наблюдению за молекулярными переменными – тензорами различного ранга не укладывался в рамки диффузионных моделей вращения молекул [137, 138]. Гидродинамическая основа диффузионной модели вращения, дающая хорошие результаты при изучении движения больших молекул, наталкивалась на трудности при описании движения малых молекул, для которых оказалось, что времена корреляции не зависят от методики их измерения [14, 46].

Более того, в соответствии с кристаллофизическим принципом Неймана функции корреляции молекулярных физических величин в кристаллических твердых телах должны были бы отражать анизотропные свойства кристаллической структуры [1, 4]. Однако эти функции, полученные в рамках диффузионных моделей, являются всегда изотропными для молекул-волчков, обладающих двумя и тремя ориентационными степенями свободы. Такое расхождение с принципом Неймана имело место, несмотря на то, что понятия анизотропии молекулярного движения присутствовали в диффузионных моделях,

например, посредством таких терминов, как тензор анизотропной вращательной диффузии или анизотропная плотность вероятности переориентации. Изотропия функций корреляции позволяет нам в дальнейшем не делать различия между простой и скачкообразной вращательной диффузией и дать им общее название модели вращательной диффузии (МВД). Итоги теоретических исследований по вращательному блужданию молекул жидкости в изотропной матрице представлены в обзорной статье Валиева и Иванова [46].

Начиная с работы Бломбергера, получают развитие теоретические исследования ЗМД в твердых телах на основе дискретной модели движения, в рамках которой жесткие молекулы могут занимать лишь определенные фиксированные ориентации, заданные положениями устойчивого равновесия, а возможные вращения молекул осуществляются посредством случайных поворотов на конечные углы [33]. Отсюда и название модели: модель фиксированных угловых скачков – МФУС. Заметный вклад в развитие данной модели внесли Хилт и Хаббард [7], Рини [44], Тибодье и Волино [48, 51], Бильданов, Зарипов и Андреев [45], Иванов [47, 49, 50], О’Рейли и Цанг [65], Кодама [62], Мишель [70], Пратт, Воттон и Петч [8, 76], Цимпел и Медиски [56], Меринг и Рабер [71], Амуро, Бе и Вирлет [75]. Наиболее значительными среди них являются, на наш взгляд, работы [44] и [47, 50]. В согласии с работами [44, 47, 48, 50, 51, 56] функции корреляции компонентов единичных сферических тензоров $Y_m^{(\nu)}(\vartheta, \varphi)$ в обобщенной форме могут быть записаны как:

$$K_m^{(\nu)}(t) = \sum_{j\alpha} \left[h_{\alpha m}^{(\nu)}(\vartheta_j, \varphi_j) \right] \exp \left(-\frac{t}{\tau_\alpha} \right), \quad (1.1.4)$$

где $h_{\alpha m}^{(\nu)}(\vartheta_j, \varphi_j)$ – некоторые функции координат, симметризованные по неприводимым представлениям группы симметрии точечного вращения молекулы, ϑ_j и φ_j – значения полярного и азимутального углов ориентации вектора $\mathbf{r}_j \equiv \mathbf{r}_j(r_j, \vartheta_j, \varphi_j)$, фиксированного в молекулярной системе координат (рис. 1.2.1 а), j – индекс эквивалентных положений равновесия молекулы и α – индекс неприводимого представления. Модель движения МФУС не связана с гидродинамическими характеристиками среды, и времена корреляции τ_α зависят от среднего времени между двумя последовательными угловыми скачками τ , вероятностей классов поворотов p_i , характеров классов $\chi_{i\alpha}$ и размерности неприводимых представлений μ_α :

$$\tau_\alpha = \frac{\tau}{1 - \frac{1}{\mu_\alpha} \sum_i p_i \chi_{i\alpha}}. \quad (1.1.5)$$

Согласно выражению (1.1.4) функции корреляции состоят из суммы экспоненциально убывающих слагаемых, количество которых равно числу неэквивалентных неприводимых представлений группы симметрии ЗМД. Для апробации теорий, развитых в рамках модели МФУС, привлекались эксперименты, в основном, выполненные на поликристаллических образцах [44, 62, 65, 70]. Создавалось впечатление пригодности модели МФУС для описания ЗМД в молекулярных кристаллах. Это мнение еще более укрепилось в научном сознании, благодаря экспериментам по ЯМР-релаксации, выполненным на монокристаллах с внутренним движением симметричных ядерных систем около неподвижной оси вращения, для которых относительные угловые зависимости расчетных и измеренных времен релаксации совпали [71, 77].

Между тем, экспериментальные факты анизотропии времен протонной спин-решеточной релаксации при температурах ниже 200 К и отсутствие таковой при более высоких температурах в кубическом кристалле хлорида аммония NH_4Cl [41] не вписывались в рамки теории ЯМР-релаксации, опирающейся на распространенные гипотетические модели МВД и МФУС. Ивановым была предпринята попытка описания анизотропной протонной релаксации в NH_4Cl с привлечением формул (1.1.4) и (1.1.5) [50]. Однако она не привела к ожидаемому результату и, тем самым, подтвердила наш вывод о неадекватности применения модели МФУС для описания ЗМД в кристаллах [87]. Несостоятельность модели МФУС также вытекает из следующего очевидного положения. Любая теоретическая формула АКФ в предельном случае изотропного движения должна сводиться к выражению типа (1.1.1). Однако этого не происходит с формулами АКФ, полученными в рамках модели МФУС.

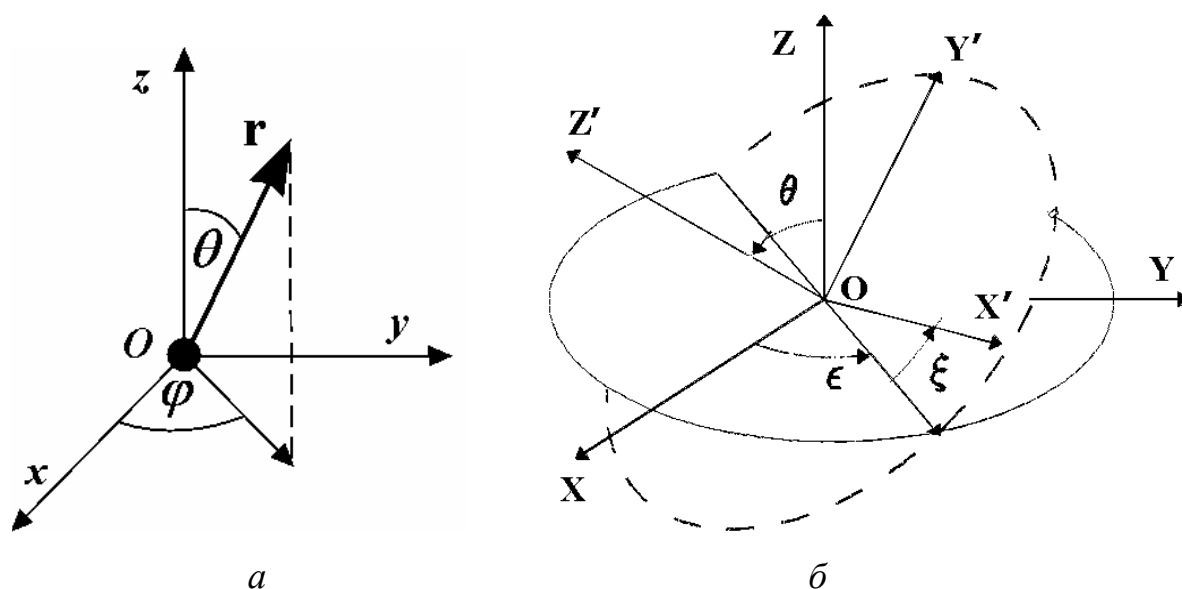


Рис. 1.2.1. Полярные углы радиус-вектора $\mathbf{r} = \mathbf{r}(r, \theta, \varphi)$ (а). Углы Эйлера между двумя прямоугольными системами координат: ε – азимутальный угол, θ – полярный угол и ξ – угол чистого вращения (б).

1.1.2. Свойства симметрии заторможенного движения молекул

Известно, что решение многих физических задач облегчается, если в них удастся установить свойства симметрии [1, 3, 4, 139 – 143]. Впервые точечно-групповые свойства симметрии молекулярных состояний в кристаллах были приняты во внимание Томитом в явлении молекулярного туннелирования для молекул твердого метана [144]. Он построил основы теории ЯМР-поглощения и релаксации для 4-х спиновых ядерных систем. Воттон, Шарп, Петч и Пинтар применили идеи, развитые Томитом, к обсуждению ЯМР-экспериментов в неорганических солях аммония в терминах неразличимости протонов в тетраэдрах CH_4 и NH_4^+ и образования симметричных ядерных спиновых состояний (ядерного спинового изомеризма) [145, 146].

Валиев К. А. и Эскин Л. Д. использовали теорию представлений непрерывных групп вращения для учета свойств симметрии в классическом надбарьерном вращении молекул жидкости [13]. Аппарат теории представлений непрерывных групп вращения для развития теории скачкообразной вращательной диффузии молекул жидкости был применен Ивановым Е. Н. [34]. Точечно-групповые представления для объяснения протонной релаксации, происходящей по механизму модуляции магнитных диполь-дипольных взаимодействий случайным вращением ионов аммония в твердом сульфате аммония, были использованы О'Рейлием и Цангом [65]. Общее решение задачи о тепловом вращении молекул в твердых телах с применением теории представлений конечных точечных групп симметрии было получено впервые нами в работе [41]. Рини [44], Бильданов, Зарипов и Андреев [45], Иванов [47, 49, 50], Тибодье и Волино [48, 51] и Цимпел и Медиски [56] использовали точечно-групповые представления для решения проблемы ЗМД в рамках модели фиксированных угловых скачков.

Из общей кристаллофизики известно, что в кристаллах симметрия молекулы может не совпадать с симметрией ее позиции. Кроме того, при понижении температуры деформируется элементарная ячейка кристалла, и ее локальная симметрия понижается. Синонимами термина понижение симметрии являются искажение симметрии, нарушение симметрии и диссимметрия. В свою очередь, искажение симметрии позиции влияет на характеристики молекулярного движения и приводит к изменению трансформационных свойств молекулярных переменных. Вероятнее всего, одной из главных причин понижения локальной симметрии в молекулярных кристаллах при охлаждении является уменьшение интенсивности теплового молекулярного движения. Тем не менее, можно предположить, что элементы симметрии движения, которыми молекула обладала в симметричной фазе вещества, в значительной степени сохраняются в состоянии с искаженной симметрией.

Влияние локальной симметрии на спектроскопические параметры принимается во внимание в колебательной спектроскопии [17] и в ЭПР ионов переходных металлов [147] при помощи общих методов теоретико-группового анализа: сайт-симметричного [148] и фактор-группового [149], а также теории кристаллического поля [147, 148]. Попытка учета точечной позиционной симметрии в классическом, тепловом молекулярном движении при помощи общих методов теоретико-группового анализа была предпринята Беем в работе [55]. Однако, ее результаты пока не нашли подтверждения на практике. Использование теории кристаллического поля могло бы дать точную информацию, как о свойствах симметрии теплового молекулярного движения, так и о взаимодействиях в кристаллах. Принимая во внимание, что метод теории кристаллического поля связан с решением конкретной квантово-механической задачи и не приводит к решению общей проблемы, мы ограничиваемся здесь лишь упоминанием о

возможности его применения. По схожим причинам являются не удобными и методы молекулярной динамики [151].

Результаты применения теории групп были обнадеживающими: они обеспечили большее соответствие гипотетических моделей физической природе явления. Начальные успехи применения теоретико-групповых методов для описания частных случаев ЗМД свидетельствовали в пользу целесообразности продолжения теоретических исследований по применению конечных групп симметрии для развития теории ЗМД в твердых телах [34, 41 – 44, 45, 47 – 53]. Основанием тому служили согласующиеся между собой результаты экспериментальных и расчетных времен ЯМР-релаксации в монокристаллах NH_4Cl [41], $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, $\text{C}_{10}\text{D}_{16}$ [75] и $\text{C}_{12}\text{D}_{18}$ [77]. Однако теоретическая интерпретация значительного числа экспериментальных данных в твердых телах (в особенности, по ЯМР-релаксации) выходила за рамки точности эксперимента. Более того, по-прежнему ни одна из теорий ЗМД не могла претендовать на общность. На наш взгляд, трудности теорий ЗМД заключались в том, что все решения этой проблемы, включая решения с использованием теории групп симметрии, опирались на модели, в которых не учитывалось влияние локального нарушения симметрии на молекулярное движение.

В работе [57] был развит безмодельный подход к анализу эффектов точечной геометрической симметрии движения и позиции молекулы на ядерную магнитную релаксацию. Указанная работа имеет, скорее всего, символическое значение, поскольку в ней как бы подводятся итог всех изысканий по вычислениям угловых корреляционных функций с применением абстрактных точечных групп. Однако, также как и во всех предшествующих теориях, здесь не были приняты во внимание эффекты нарушения симметрии на изучаемое физическое явление. Методики расчетов, основанные лишь на учете идеальных геометрических свойств симметрии, достигли насыщения, и дальнейшее развитие данного

направления научного исследования нуждалось в применении нестандартного подхода к решению проблемы ЗМД.

1.1.3. Модель расширенных угловых скачков

Ниже дается описание модели расширенных угловых скачков (МРУС), предложенной нами в качестве дополнения к известным моделям МВД и МФУС. Недостатки применения известных теоретических моделей для описания ЗМД в твердых молекулярных телах устраняются в ней посредством обоснованного сочетания непрерывного и дискретного в особенностях молекулярного движения, а также благодаря учету искажения симметрии молекулярного движения.

В рассматриваемой модели заторможенного движения молекул МРУС предполагается, что динамическая задача для системы молекула – окружение решена в гармоническом приближении, так что известны свойства симметрии молекулярного движения и потенциала взаимодействия, заданные на точечных группах симметрии, но силовые константы остаются неопределенными. В кристаллах движение молекул происходит в относительно постоянном во времени анизотропном пространственном окружении. Вследствие угловой периодичности взаимодействия молекулы с окружением локальное кристаллическое поле, в котором происходят повороты молекулы и, следовательно, любого молекулярного вектора, имеет периодическую структуру. При температуре абсолютного нуля классическая мгновенная ориентация молекулярного вектора совпала бы с угловыми координатами дна одной из потенциальных ям. Благодаря тепловому возбуждению, ориентация молекулярного вектора при не слишком низких температурах не локализована, а она распределена в пределах потенциальных ям. Поэтому среднестатистическая вероятность случайной угловой координаты

молекулярного вектора в модели МРУС определяется при помощи непрерывной функции плотности вероятности, а не дискретной вероятностью, как это постулировано в модели МФУС. В отличие от модели МВД, в рамках которой распределение плотности вероятности мгновенных ориентационных положений молекулы является равномерным, в модели МРУС оно – не равномерное, периодическое.

Итак, отправной точкой модели МРУС стало предположение, что в твердых телах при температуре выше абсолютного нуля по причине случайного характера тепловой формы движения среднестатистическая вероятность обнаружения молекулы (молекулярного вектора) в заданной ориентации имеет непрерывное распределение [41, 42]. Однако, в отличие от жидкостей, где это распределение для заданного молекулярного вектора считается равномерным в пределах полного телесного угла, в твердых телах это распределение – не равномерное. Для сравнения напомним, что в модели МФУС мгновенная стационарная ориентация молекулы локализована в минимумах потенциальных ям, и поэтому угловое распределение стационарной ориентации – дискретное.

Предварительные сведения о числе и локализации ориентационных потенциальных ям и, следовательно, положений устойчивого равновесия молекулярных векторов в конденсированных молекулярных средах могут быть получены посредством изучения свойств точечной симметрии системы молекула – окружение. Вследствие угловой периодичности расположения атомов и ориентационных потенциальных ям молекул в кристаллах, мгновенное ориентационное положение молекулярного вектора имеет также периодическое распределение по углам. Это означает, что возможные переориентации молекулярных векторов осуществляются на конечные углы, равные углам, соединяющим центры потенциальных ям. Таким образом, феномен дискретности углов поворота, доминирующий в модели МФУС, присутствует и в модели МРУС. В то же

время, вращательное движение, совершающееся в пределах потенциальных ям (либрационное движение), не относится к ориентационной форме движения, а оно рассматривается как движение, происходящее в форме только случайных попыток преодоления потенциального барьера, разделяющего потенциальные ямы. Благодаря таким попыткам, мгновенные угловые положения молекулярных векторов оказываются как бы “размазанными” около их ориентационных положений устойчивого равновесия. Данный феномен позволяет нам считать, что начальные (стартовые) угловые координаты молекулярных векторов могут быть любыми в пределах полного телесного угла 4π .

При помощи первоначальной модели МРУС, развитой в работе [41], трудности теоретического описания ЗМД в кристаллах были преодолены лишь частично [41, 43, 87]. Позднее эта модель была дополнена (с целью придания ей общности) новыми физическими характеристиками движения [88 – 91]. Разновидность модели МРУС – модель вращательной диффузии в кристаллическом поле окружения была развита в работе [55]. Однако нам не известны случаи ее практического применения.

В изолированных от внешнего воздействия жидкостях и твердых телах обычно оправдывается адиабатическое приближение, когда большинство молекул находится в основном электронном, колебательном и вращательном состоянии. Для молекулы, имеющей несколько конфигурационных положений равновесия с бесконечно высокими энергетическими барьерами, вероятность выйти из потенциальной ямы посредством классического движения равна нулю, и основное конфигурационное состояние молекулы оказывается вырожденным [140, 144 – 146]. Кратность такого вырождения равна числу равновесных молекулярных конфигураций. При теоретико-групповом подходе кратность вырождения совпадает с порядком абстрактной точечной группы симметрии заторможенного движения молекулы [142].

Если среди различных молекулярных конфигураций имеются эквивалентные конфигурации, то вырождение, обусловленное симметрией, при конечных барьерах движения частично снимается. Оно снимается полностью, когда все различные молекулярные конфигурации – не эквивалентные. Величина расщепления зависит от высоты потенциального барьера и инерционных свойств молекулы. Применение теоретико-группового метода позволяет установить операторные связи между различными конфигурационными положениями, а заторможенные состояния молекулы классифицировать по неприводимым представлениям группы симметрии движения. В рамках справедливости законов классической физики изменение физических величин в результате теплового вращения описывается при помощи случайных по времени классических операторов поворота, которые не приводят к смешиванию состояний с различной симметрией неприводимого представления группы [141 – 143]. Поэтому заторможенные состояния молекулы, соответствующие отдельным неприводимым представлениям группы ЗМД, являются инвариантами движения.

Таким образом, применение теоретико-группового метода, подобно его использованию в квантовой механике, позволяет каждому неприводимому представлению (НП) $\Gamma_{\alpha}^{(\nu)}$ группы симметрии G классического молекулярного движения ввести в соответствие заторможенное состояние молекулы. И так как отдельные состояния молекулы не смешиваются в процессе заторможенного движения, то можно, вообще говоря, поставить вопрос о нахождении статистического веса отдельного состояния молекулы – доли молекулярной величины, преобразующейся по данному НП. В результате пренебрежения эффектом ядерного спинowego изомеризма при не слишком низких температурах ($T \geq 40$ K), симметрия ядерных спиновых состояний и, следовательно, ядерный статистический вес не учитывается при классической форме движения

[144 – 146]. Тогда, вес заторможенного состояния в рамках геометрических принципов инвариантности равен размерности μ_α НП $\Gamma_\alpha^{(\nu)}$. В этом случае, общий вес всех состояний равен весу неприводимого представления $D^{(\nu)}$ непрерывной группы O^{3+} :

$$\sum_{\alpha} \mu_{\alpha} = 2\nu + 1, \quad (1.1.6)$$

где ν – ранг представления $D^{(\nu)}$. Следовательно, нормированный вес состояния $\langle \alpha, \nu |$, обозначаемый нами $q_{\alpha}^{(\nu)}$, определится как:

$$q_{\alpha}^{(\nu)} = \mu_{\alpha} / (2\nu + 1). \quad (1.1.7)$$

Или, принимая во внимание, что вес μ_{α} равен характеру тождественного элемента $\chi_{\alpha E}$, соотношение (1.1.7) принимает вид:

$$q_{\alpha}^{(\nu)} = \chi_{\alpha E} / (2\nu + 1). \quad (1.1.8)$$

Из соотношений (1.1.6) – (1.1.8) следует условие нормировки весов $q_{\alpha}^{(\nu)}$:

$$\sum_{\alpha} q_{\alpha}^{(\nu)} = 1. \quad (1.1.9)$$

Приведенные рассуждения справедливы в случае, если движение молекулы подчиняется описанию в рамках абстрактных точечных групп (АТГ). В случае реальных кристаллов, очевидно, что отдельным актам движения молекулы можно ввести в соответствие те же самые групповые

элементы симметрии. Тем самым, геометрические повороты и отражения, свойственные абстрактной группе симметрии движения молекулы, предполагаются сохраняющимися и в реальном ЗМД. В терминах теории групп искажение позиционной симметрии может быть отождествлено с деформацией пространства представлений АТГ. Оно может быть принято во внимание путем введения поправок к весам неприводимых представлений $q_{\alpha}^{(\nu)}$ или посредством придания весу $q_{\alpha}^{(\nu)}$ значения феноменологического параметра, характеризующего теперь вес НП $\Gamma_{\alpha}^{(\nu)}$ точечной группы G с деформированными подпространствами представлений.

Предложенное формальное преобразование весов неприводимых представлений АТГ в динамические веса посредством расширения физического смысла весов НП позволяет достигнуть максимального упрощения теории ЗМД путем возможно полного учета только симметрии заторможенного движения молекулы и ее позиции, а не вследствие ограничения общности или полноты рассмотрения.

Согласно Вигнеру, указанные свойства симметрии ЗМД, могут быть интерпретированы, как присутствие в молекулярном движении природного закона инвариантности, связанного с симметрией взаимодействия молекулы с ее окружением [152]. Это обстоятельство нам позволяет веса неприводимых представлений $q_{\alpha}^{(\nu)}$ назвать динамическими весами заторможенных состояний, классифицируемых по неприводимым представлениям группы симметрии ЗМД. Поскольку предполагается, что объем конфигурационного пространства не меняется, то сохраняется и условие нормировки (1.1.9). В предельном случае неискаженной геометрии динамический вес заторможенного состояния $q_{\alpha}^{(\nu)}$ равен весу НП абстрактной группы, определенному соотношением (1.1.7) или (1.1.8). Вес

НП абстрактной группы в дальнейшем будет называться статическим весом заторможенного состояния.

Следуя Дебаю и Френкелю, теории ЗМД строились для жестких молекул. Поскольку назначение теорий ЗМД было предопределено их дальнейшим приложением для количественного описания спектров поглощения, излучения и рассеяния не столько целыми молекулами, а их частями – молекулярными векторами, то в этом не было никакой необходимости. Так, например, в случае диэлектрической и инфракрасной спектроскопии конденсированных сред основная ширина молекулярных спектральных линий обусловлена тепловым движением векторов электрических дипольных моментов, а скорости ядерной магнитной релаксации зависят от частот случайного ориентационного движения векторов, соединяющих пары взаимодействующих ядерных магнитных моментов. Не является исключением и спектроскопия некогерентного рассеяния нейтронов. Нейтроны взаимодействуют с ядрами, положение которых задается радиус-векторами ядер по отношению к центру молекулярной системы отсчета. Это позволяет рационально соотнести векторные молекулярные переменные с теоретическими выражениями автокорреляционных функций и снимает ограничение прежних моделей ЗМД, связанное с жесткостью молекул. Таким образом, случайный атомный обмен, инверсия, конформация и вращение целой молекулы рассматриваются в модели МРУС как формы ЗМД.

Локальное движение молекул является анизотропным в кристаллах. Жидкости структурированы в ближайшем окружении, но в них нет дальнего порядка в отсутствие внешнего ориентирующего действия [6]. Благодаря тепловому трансляционному и ориентационному движению молекул, структура ближнего порядка непрерывно меняется в жидкости. Ориентации отдельных монокристаллов распределены хаотически в поликристаллах. Поэтому, так же как и в жидкостях, в поликристаллах

макроскопическая анизотропия молекулярного движения не проявляется в обычных спектроскопических экспериментах.

Итак, в предложенной нами модели заторможенных движений молекул МРУС приняты следующие основные допущения:

- 1) молекулы находятся в основном электронном, колебательном и вращательном состоянии, и энергией ядерной спиновой системы можно пренебречь;
- 2) равновесное геометрическое расположение атомов в молекулах и их окружении обладает точечной симметрией вращения, причем равновесные конфигурации молекул – физически эквивалентные, а симметрия окружения может не совпадать с симметрией молекулы;
- 3) заторможенное молекулярное движение является стационарным процессом случайного изменения ориентации молекулярных векторов, описывается простой цепью маркова [10, 18, 19, 31, 32] и подчиняется законам классической механики;
- 4) стартовое положение отдельного молекулярного вектора может быть любым в пределах полного телесного угла 4π , однако вероятность осуществления такого положения зависит от свойств симметрии взаимодействия молекулы с окружением;
- 5) центры масс молекул покоятся;
- 6) углы поворотов молекулы образуют одну из 32 кристаллографических точечных групп симметрии;
- 7) повороты, относящиеся к одному классу, – равновероятные;
- 8) кросскорреляция между молекулами отсутствует.

Перечисленные ограничения не являются новыми. Они присутствуют в большинстве теорий ЗМД, находят экспериментальное подтверждение и позволяют установить область применения теории ЗМД. В рамках модели расширенных угловых скачков ЗМД представляет собой физическое преобразование индивидуальных атомных систем – молекул.

Это преобразование происходит посредством собственных и несобственных поворотов молекулярных векторов на конечные углы между мгновенными положениями, имеющими непрерывное, периодическое угловое распределение. Углы поворотов образуют одну из 32-х абстрактных кристаллографических точечных групп симметрии. Максимумы плотности вероятности распределения мгновенной ориентации приходятся на устойчивые угловые положения равновесия – центры потенциальных ям. В потенциальных ямах молекула совершает частые случайные попытки преодолеть энергетический барьер, разделяющий потенциальные ямы. Отдельные попытки оказываются успешными. Акт ЗМД считается свершившимся, если молекулярный вектор покидает пределы прежней потенциальной ямы. Тожественный поворот молекулярного вектора является также актом ЗМД.

Свершившиеся нетождественные повороты приводят к преобразованию молекулярных переменных и, как следствие, к осуществлению обменных процессов между молекулой и внешней возмущающей системой, которые согласно принципу Неймана происходят в соответствии с симметрией ЗМД.

1.2. Обоснование методики решения проблемы

Благодаря точечной симметрии молекулы и ее окружения, любая молекулярная физическая величина, зависящая от ориентации g молекулярного вектора \mathbf{b} , например, $F(g)$ может быть представлена в виде разложения по полному ортонормированному набору базисных функций $\Psi_{\alpha\beta}^{(\nu)}(g)$ группы точечной симметрии движения G вектора \mathbf{b} . Тогда $F(g)$ преобразуется при помощи операторов конечного поворота $\mathbf{R}_{\alpha}(g_{jh})$ по неприводимым представлениям $\Gamma_{\alpha}^{(\nu)}$ этой группы [139 – 143]. Например,

базисные функции $\Psi_{\alpha\beta}^{(\nu)}(g)$ при групповых операциях поворота преобразуются друг через друга по следующему правилу:

$$\Psi_{\alpha\beta}^{(\nu)}(g_h) = \mathbf{R}_{\alpha}(g_{jh}) \Psi_{\alpha\beta}^{(\nu)}(g_j) = \sum_{s=1}^{\chi_{\alpha E}} \Gamma_{\alpha\beta s}(g_{jh}) \Psi_{\alpha s}^{(\nu)}(g_j), \quad (1.2.1)$$

где g_j и g_h , две текущие угловые координаты вектора $\mathbf{b}(g)$, определенные в сферической системе координат, связаны между собой углом поворота g_{jh} , элементом группы G , $g \equiv (\vartheta, \varphi)$ (рис. 1.2.1a). Величина $\Gamma_{\alpha\beta s}(g_{jh})$ – элемент βs матрицы преобразования $\Gamma_{\alpha}(g_{jh})$, β и s нумеруют строки и столбцы этой матрицы и $\chi_{\alpha E}$ – характер тождественного элемента E , равный размерности μ_{α} неприводимого представления $\Gamma_{\alpha}^{(\nu)}$. Индекс α обозначает номер неприводимого представления $\Gamma_{\alpha}^{(\nu)}$ точечной группы симметрии G , ν – ранг неприводимого представления $D^{(\nu)}$ группы трехмерного вращения O^{3+} . Условие ортонормировки базисов $\Psi_{\alpha\beta}^{(\nu)}(g)$ имеет вид:

$$\oint \Psi_{\alpha\beta}^{(\nu)}(g) \Psi_{\alpha'\beta'}^{*(\nu)}(g) dg = \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\beta\beta'} \delta_{\nu\nu'}, \quad (1.2.2)$$

где $\delta_{\alpha\alpha'}$, $\delta_{\beta\beta'}$ и $\delta_{\nu\nu'}$ – символы Кронекера и $dg = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$. Звездочка означает комплексное сопряжение.

Явный вид корреляционных функций зависит как от физической величины F , так и от особенностей движения самой молекулы. В практических приложениях спектроскопии для удобства вычислений молекулярная физическая величина $F(g)$ представляется в виде суммы неприводимых сферических тензоров $F^{(\nu)}(g)$ ранга ν и ниже. В свою очередь, функции $F^{(\nu)}(g)$ могут быть разложены в ряд по компонентам

единичных сферических тензоров, совпадающих с ортонормированными сферическими функциями $Y_m^{(\nu)}(g)$ [19, 24, 139, 140]:

$$F^{(\nu)}(g) = \sum_{\nu=0}^{\nu} F^{(\nu)}(g) = \sum_{m=-\nu}^{\nu} F_m^{(\nu)}(g) = \sum_{m=-\nu}^{\nu} f_m^{(\nu)} Y_m^{(\nu)}(g). \quad (1.2.3)$$

Условие ортонормировки функций $Y_m^{(\nu)}(g)$ имеет вид:

$$\oint Y_m^{(\nu)}(g) Y_{m'}^{*(\nu)}(g) dg = \delta_{\nu\nu'} \delta_{mm'}. \quad (1.2.4)$$

Эти функции используются в качестве базисов неприводимых представлений $D^{(\nu)}$ непрерывной группы трехмерного вращения O^{3+} и при поворотах преобразуются по правилу [19, 24, 139, 140]:

$$Y_m^{(\nu)}(g) = \sum_{n=-\nu}^{\nu} D_{mn}^{(\nu)}(\Omega) Y_n^{(\nu)}(g'), \quad (1.2.5)$$

где $D_{mn}^{(\nu)}(\Omega)$ – матричные элементы преобразования Вигнера (элементы матриц неприводимых представлений $D^{(\nu)}$ группы O^{3+} – функции Вигнера), $\Omega \equiv (\xi, \theta, \zeta)$ – три угла Эйлера, связывающие две ортогональные системы координат, в которых определены полярные углы g и g' (рис. 1.2.1б).

В практических приложениях молекулярной спектроскопии, чаще всего, возникает необходимость вычисления классической автокорреляционной функции $K_m^{(\nu)}(t)$ компонентов единичных сферических тензоров $Y_m^{(\nu)}(g)$. В рамках справедливости условия непрерывного распределения начальных g_0 и конечных g значений

угловых переменных случайной величины $Y_m^{(\nu)}(g) \equiv Y_m^{(\nu)}(g(t))$ она вычисляется при помощи следующего интегрирования [19, 27, 31, 32]:

$$K_m^{(\nu)}(t) = \oint\!\!\!\oint Y_m^{(\nu)}(g_0) Y_m^{*(\nu)}(g) W(g_0, t, g) dg dg_0, \quad (1.2.6)$$

где $W(g_0, t, g)$ – усредненная по всем молекулярным состояниям плотность распределения вероятности того, что некоторый молекулярный вектор, находившийся в начальный момент времени случайного стационарного процесса угловых поворотов в пределах телесного единичного угла около некоторой ориентации g_0 , в текущий момент времени t находится в пределах телесного единичного угла около ориентации g . Интегрирование ведется по конфигурационному пространству базисных функций группы симметрии движения, то есть по всему пространству определения начальной g_0 и конечной g ориентации молекулярного вектора \mathbf{b} . При помощи выражения (1.2.6), по существу, вычисляется среднее значение от произведения $Y_m^{(\nu)}(g_0) Y_m^{*(\nu)}(g)$ для любого момента времени t .

Начальное значение плотности вероятности $W(g_0, t, g)$ должно удовлетворять условиям нормировки (1.2.7) и (1.2.8):

$$\oint W(g_0, t, g) dg = 1/4\pi, \quad (1.2.7)$$

$$\oint\!\!\!\oint W(g_0, t, g) dg dg_0 = 1. \quad (1.2.8)$$

1.3. Решение проблемы заторможенных молекулярных движений

Трансформационные свойства базисных функций (1.2.1), согласно которым базисные функции, относящиеся к различным неприводимым представлениям, не перемешиваются при групповых операциях геометрического поворота, позволяют нам решение стохастической задачи о заторможенном движении молекул в кристаллах разбить на два этапа. Вначале найти решение для одной молекулы, находящейся в некотором вырожденном состоянии $\langle \alpha, \nu |$, а затем это решение распространить на все независимые молекулярные состояния с учетом весов отдельных состояний.

Основой решения проблемы является вероятностное уравнение Колмогорова-Чепмена в конечных разностях, зацепляющее в стационарном марковском процессе случайного молекулярного движения с симметрией состояния $\langle \alpha, \nu |$, вероятности двух последовательных дискретных значений угловых координат \tilde{g} молекулярного вектора $\mathbf{b}(\tilde{g})$ посредством соотношения [31, 32]:

$$P_{\alpha}^{(\nu)}(\tilde{g}_0, N, \tilde{g}_k) = \sum_{j=1}^{\sigma} p(\tilde{g}_{jk}) P_{\alpha}^{(\nu)}(\tilde{g}_0, N-1, \tilde{g}_j), \quad (1.3.1)$$

где $P_{\alpha}^{(\nu)}(\tilde{g}_0, N-1, \tilde{g}_j)$ – вероятность того, что вектор \mathbf{b} , находящийся в состоянии с симметрией $\langle \alpha, \nu |$, ориентирован в направлении \tilde{g}_j , после $N-1$ перескоков из начальной ориентации \tilde{g}_0 . Соответственно, $P_{\alpha}^{(\nu)}(\tilde{g}_0, N, \tilde{g}_k)$ – вероятность того, что этот вектор \mathbf{b} , находящийся также в состоянии с симметрией $\langle \alpha, \nu |$, ориентирован в направлении \tilde{g}_k , после N перескоков из начальной ориентации \tilde{g}_0 . Величина $p(\tilde{g}_{jk})$ – вероятность

перехода из \tilde{g}_j в \tilde{g}_k за один поворот на конечный угол \tilde{g}_{jk} .

Вследствие эквивалентности равновесных конфигураций молекулы, вероятности однократных поворотов для элементов одного i -того класса $p(\tilde{g}_{jk})_i$ – одинаковые. Обозначая вероятность молекулярных преобразований посредством всех элементов одного, например, i -того класса p_i и порядок этого класса σ_i , получим следующие соотношения связи между вероятностями поворотов:

$$p(\tilde{g}_{jk})_i = \frac{p_i}{\sigma_i} \quad \text{или} \quad \sum_{j=1}^{\sigma_i} p(\tilde{g}_{jk})_i = \sigma_i p(\tilde{g}_{jk})_i \equiv p_i. \quad (1.3.2)$$

Принимая во внимание соотношения связи (1.3.2), которыми выражается условие равной вероятности поворотов, принадлежащих одному классу элементов группы G, вместо уравнения (1.3.1) имеем:

$$P_{\alpha}^{(\nu)}(\tilde{g}_0, N, \tilde{g}_k) = \sum_i \sigma_i^{-1} p_i \sum_{j=1}^{\sigma_i} P_{\alpha}^{(\nu)}(\tilde{g}_0, N-1, \tilde{g}_j). \quad (1.3.3)$$

Решение уравнения (1.3.3) ищется путем разложения молекулярных величин $P_{\alpha}^{(\nu)}(\tilde{g}_0, N, \tilde{g}_k)$ и $P_{\alpha}^{(\nu)}(\tilde{g}_0, N-1, \tilde{g}_j)$, функций состояния $\langle \alpha, \nu |$, в ряд по ортонормированному набору базисных функций $\Psi_{\alpha\beta'}^{(\nu)}(\tilde{g})$ неприводимого представления Γ_{α} ранга ν точечной группы симметрии вращения G:

$$P_{\alpha}^{(\nu)}(\tilde{g}_0, N, \tilde{g}_k) = \sum_{\beta'} C_{\alpha\beta'}^{(\nu)}(\tilde{g}_0, N) \Psi_{\alpha\beta'}^{(\nu)}(\tilde{g}_h) \quad (1.3.4)$$

и

$$P_{\alpha}^{(\nu)}(\tilde{g}_0, N-1, \tilde{g}_j) = \sum_{\beta''} C_{\alpha\beta''}^{(\nu)}(\tilde{g}_0, N-1) \Psi_{\alpha\beta''}^{(\nu)}(\tilde{g}_j), \quad (1.3.5)$$

где β' и β'' номеруют строки представления $\Gamma_{\alpha}^{(\nu)}$.

Подставив выражения (1.3.4) и (1.3.5) в уравнение (1.3.3), получим:

$$\sum_{\beta'} C_{\alpha\beta'}^{(\nu)}(\tilde{g}_0, N) \Psi_{\alpha\beta'}^{(\nu)}(\tilde{g}_k) = \sum_i \sigma_i^{-1} p_i \sum_{\beta''} C_{\alpha\beta''}^{(\nu)}(\tilde{g}_0, N-1) \sum_{j=1}^{\sigma_i} \Psi_{\alpha\beta''}^{(\nu)}(\tilde{g}_j). \quad (1.3.6)$$

Функции $\Psi_{\alpha\beta'}^{(\nu)}(\tilde{g}_k)$ и $\Psi_{\alpha\beta''}^{(\nu)}(\tilde{g}_j)$ зависят от аргументов \tilde{g}_k и \tilde{g}_j , которыми задается ориентация вектора **b** в цепи двух последовательных актов движения молекулы. Применяя правило группового преобразования базисных функций (1.2.1) к функциям $\Psi_{\alpha\beta''}^{(\nu)}(\tilde{g}_j)$, переносим зависимость в них от \tilde{g}_j на \tilde{g}_k :

$$\Psi_{\alpha\beta''}^{(\nu)}(\tilde{g}_j) = \mathbf{R}_{\alpha}(\tilde{g}_{jk}^{-1}) \Psi_{\alpha\beta''}^{(\nu)}(\tilde{g}_k) = \sum_{s=1}^{\chi_{\alpha E}} \Gamma_{\alpha\beta''s}(\tilde{g}_{jk}^{-1}) \Psi_{\alpha s}^{(\nu)}(\tilde{g}_k), \quad (1.3.7)$$

где $\mathbf{R}_{\alpha}(\tilde{g}_{jk}^{-1})$ – оператор обратного геометрического поворота от ориентации \tilde{g}_k , к ориентации \tilde{g}_j , и $\Gamma_{\alpha\beta''s}(\tilde{g}_{jk}^{-1})$ – элемент $\beta''s$ матрицы обратного поворота. В согласии с леммой Шура [143] для суммы элементов матриц одного класса получим:

$$\sum_{j=1}^{\sigma_i} \Gamma_{\alpha\beta''s}(\tilde{g}_{jk}) = \sum_{j=1}^{\sigma_i} \Gamma_{\alpha\beta''s}(\tilde{g}_{jk}^{-1}) = \sigma_i \chi_{\alpha i} \chi_{\alpha E}^{-1} \delta_{\beta''s}. \quad (1.3.8)$$

С учетом выражений (1.3.7) и (1.3.8) сумма $\sum_{j=1}^{\sigma_i} \Psi_{\alpha\beta''}^{(\nu)}(\tilde{g}_j)$ в (1.3.6)

приводится к виду:

$$\begin{aligned}
 \sum_{j=1}^{\sigma_i} \Psi_{\alpha\beta''}^{(\nu)}(\tilde{g}_j) &= \sum_{j=1}^{\sigma_i} \sum_{s=1}^{\chi_{\alpha E}} \Gamma_{\alpha\beta''s}(\tilde{g}_{jk}^{-1}) \Psi_{\alpha s}^{(\nu)}(\tilde{g}_k) = \sum_{s=1}^{\chi_{\alpha E}} \left[\sum_{j=1}^{\sigma_i} \Gamma_{\alpha\beta''s}(\tilde{g}_{jk}^{-1}) \right] \Psi_{\alpha s}^{(\nu)}(\tilde{g}_k) = \\
 &= \sum_{s=1}^{\chi_{\alpha E}} \left[\sum_{j=1}^{\sigma_i} \Gamma_{\alpha\beta''s}(\tilde{g}_{jk}) \right] \Psi_{\alpha s}^{(\nu)}(\tilde{g}_k) = \sum_{s=1}^{\chi_{\alpha E}} \left[\sigma_i \chi_{\alpha i} \chi_{\alpha E}^{-1} \delta_{\beta''s} \right] \Psi_{\alpha s}^{(\nu)}(\tilde{g}_k) = \\
 &= \sigma_i \chi_{\alpha i} \chi_{\alpha E}^{-1} \sum_{s=1}^{\chi_{\alpha E}} \delta_{\beta''s} \Psi_{\alpha s}^{(\nu)}(\tilde{g}_k) = \frac{\sigma_i \chi_{\alpha i}}{\chi_{\alpha E}} \Psi_{\alpha\beta''}^{(\nu)}(\tilde{g}_k), \tag{1.3.9}
 \end{aligned}$$

и выражение (1.3.6) принимает форму:

$$\begin{aligned}
 \sum_{\beta'} C_{\alpha\beta'}^{(\nu)}(\tilde{g}_0, N) \Psi_{\alpha\beta'}^{(\nu)}(\tilde{g}_k) &= \sum_i \sigma_i^{-1} p_i \sum_{\beta''} C_{\alpha\beta''}^{(\nu)}(\tilde{g}_0, N-1) \frac{\sigma_i \chi_{\alpha i}}{\chi_{\alpha E}} \Psi_{\alpha\beta''}^{(\nu)}(\tilde{g}_k) = \\
 &= \sum_i p_i \sum_{\beta''} \frac{\chi_{\alpha i}}{\chi_{\alpha E}} C_{\alpha\beta''}^{(\nu)}(\tilde{g}_0, N-1) \Psi_{\alpha\beta''}^{(\nu)}(\tilde{g}_k). \tag{1.3.10}
 \end{aligned}$$

После умножения левой и правой частей равенства (1.3.10) на $\Psi_{\alpha\beta}^{*(\nu)}(g)$ и интегрирования результата по аргументу g , принимая во внимание условие ортонормировки (1.2.2), получим рекуррентное соотношение связи между коэффициентами $C_{\alpha\beta}^{(\nu)}(\tilde{g}_0, N)$ и $C_{\alpha\beta}^{(\nu)}(\tilde{g}_0, N-1)$:

$$C_{\alpha\beta}^{(\nu)}(\tilde{g}_0, N) = \left(\chi_{\alpha E}^{-1} \sum_i \chi_{\alpha i} p_i \right) C_{\alpha\beta}^{(\nu)}(\tilde{g}_0, N-1), \tag{1.3.11}$$

из которого следует связь между коэффициентами $C_{\alpha\beta}^{(\nu)}(\tilde{g}_0, N)$ и $C_{\alpha\beta}^{(\nu)}(\tilde{g}_0, 0)$:

$$C_{\alpha\beta}^{(\nu)}(\tilde{g}_0, N) = \left(\chi_{\alpha E}^{-1} \sum_i \chi_{\alpha i} p_i \right)^N C_{\alpha\beta}^{(\nu)}(\tilde{g}_0, 0). \quad (1.3.12)$$

С учетом этой связи разложение (1.3.4) принимает вид:

$$P_{\alpha}^{(\nu)}(\tilde{g}_0, N, \tilde{g}_k) = \sum_{\beta} \left(\chi_{\alpha E}^{-1} \sum_i \chi_{\alpha i} p_i \right)^N C_{\alpha\beta}^{(\nu)}(\tilde{g}_0, 0) \Psi_{\alpha\beta}^{(\nu)}(\tilde{g}_k). \quad (1.3.13)$$

Для начального момента времени ($N = 0$) из выражений (1.3.4), (1.3.5) или (1.3.13) следует разложение начального значения вероятности бинарного события:

$$P_{\alpha}^{(\nu)}(\tilde{g}_0, N = 0, \tilde{g}_k) = \sum_{\beta} C_{\alpha\beta}^{(\nu)}(\tilde{g}_0, 0) \Psi_{\alpha\beta}^{(\nu)}(\tilde{g}_k). \quad (1.3.14)$$

Вместе с тем, вероятность того, что для начала процесса ЗМД дискретная координата \tilde{g}_k равна \tilde{g}_0 , задается следующим образом:

$$P_{\alpha}^{(\nu)}(\tilde{g}_0, N = 0, \tilde{g}_k) = \frac{2\nu + 1}{\mu_{\alpha}} \sum_{\beta} \left| \Psi_{\alpha\beta}^{(\nu)}(\tilde{g}_k) \right|^2 \delta_{0k}. \quad (1.3.15)$$

Из сравнения выражений (1.3.14) и (1.3.15) следует значение начального коэффициента $C_{\alpha\beta}^{(\nu)}(\tilde{g}_0, 0)$:

$$C_{\alpha\beta}^{(\nu)}(\tilde{g}_0, 0) = \frac{2\nu+1}{\mu_\alpha} \Psi_{\alpha\beta}^{*(\nu)}(\tilde{g}_0). \quad (1.3.16)$$

Подстановка (1.3.16) в (1.3.13) приводит нас к выражению парциальной вероятности $P_\alpha^{(\nu)}(\tilde{g}_0, N, \tilde{g}_k)$, зависящей от числа актов движения N :

$$P_\alpha^{(\nu)}(\tilde{g}_0, N, \tilde{g}_k) = \frac{2\nu+1}{\mu_\alpha} \left(\chi_{\alpha E}^{-1} \sum_i \chi_{\alpha i} p_i \right)^N \sum_\beta \Psi_{\alpha\beta}^{*(\nu)}(\tilde{g}_0) \Psi_{\alpha\beta}^{(\nu)}(\tilde{g}_k). \quad (1.3.17)$$

Для стационарных марковских процессов связь вероятностей $W_\alpha^{(\nu)}(\tilde{g}_0, t, \tilde{g}_k)$ и $P_\alpha^{(\nu)}(\tilde{g}_0, N, \tilde{g}_k)$, соответственно зависящих от времени и от числа актов движения, дается следующим образом [31, 32]:

$$W_\alpha^{(\nu)}(\tilde{g}_0, t, \tilde{g}_k) = \sum_{N=0}^{\infty} w(N, t) P_\alpha^{(\nu)}(\tilde{g}_0, N, \tilde{g}_k), \quad (1.3.18)$$

где $w(N, t)$ – вероятность того, что N молекулярных актов движения происходят в течение времени t . Как обычно [34, 41], в качестве функции $w(N, t)$ примем распределение Пуассона [31, 32]:

$$w(N, t) = \frac{1}{N!} \left(\frac{t}{\tau} \right)^N \exp \left(-\frac{t}{\tau} \right), \quad (1.3.19)$$

где параметр распределения $\frac{1}{\tau}$ представляет собой среднюю частоту ЗМД, а τ – среднее время между двумя последовательными актами молекулярного движения.

После свертки суммы (1.3.18) с предварительной подстановкой в нее соотношений (1.3.17) и (1.3.19) получим результат решения стохастической задачи ЗМД для состояния $\langle \alpha, \nu |$ – выражение зависящей от времени вероятности $W_{\alpha}^{(\nu)}(\tilde{g}_0, t, \tilde{g}_k)$:

$$W_{\alpha}^{(\nu)}(\tilde{g}_0, t, \tilde{g}_k) = \sum_{\beta} \frac{2\nu + 1}{\mu_{\alpha}} \Psi_{\alpha\beta}^{*(\nu)}(\tilde{g}_0) \Psi_{\alpha\beta}^{(\nu)}(\tilde{g}_k) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\alpha}}\right), \quad (1.3.20)$$

где τ_{α} – время корреляции, симметризованное по представлению Γ_{α} , задается следующим расчетным выражением:

$$\tau_{\alpha} = \tau \left(1 - \chi_{\alpha E}^{-1} \sum_i \chi_{\alpha i} p_i \right)^{-1}. \quad (1.3.21)$$

Выражениями (1.3.20) и (1.3.21) определяется решение стохастической задачи для одной молекулы, находящейся в состоянии $\langle \alpha, \nu |$ и начинающей свое движение с заданной координаты \tilde{g}_0 . Усредняя выражение (1.3.20) по всевозможным начальным аргументам \tilde{g}_0 с учетом их равномерного распределения в пределах полного телесного угла 4π при помощи дельта функции Дирака $\delta(\tilde{g}_0 - g_0)$ и состояниям $\langle \alpha, \nu |$ с различной симметрией ЗМД при помощи весовых множителей $q_{\alpha}^{(\nu)}$, найдем окончательное решение проблемы ЗМД:

$$\begin{aligned} W(g_0, t, g) &= \frac{1}{4\pi} \oint \sum_{\alpha, \nu} q_{\alpha}^{(\nu)} W_{\alpha}^{(\nu)}(\tilde{g}_0, t, \tilde{g}_k) \delta(\tilde{g}_0 - g_0) d\tilde{g}_0 = \\ &\equiv \frac{1}{4\pi} \oint \sum_{\alpha, \nu} q_{\alpha}^{(\nu)} W_{\alpha}^{(\nu)}(\tilde{g}_0, t, g) \delta(\tilde{g}_0 - g_0) d\tilde{g}_0 = \frac{1}{4\pi} \sum_{\alpha, \nu} q_{\alpha}^{(\nu)} W_{\alpha}^{(\nu)}(g_0, t, g) = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{\alpha, \beta, \nu} \frac{2\nu+1}{4\pi\mu_\alpha} q_\alpha^{(\nu)} \Psi_{\alpha\beta}^{*(\nu)}(g_0) \Psi_{\alpha\beta}^{(\nu)}(g) \exp\left(-\frac{t}{\tau_\alpha}\right) \equiv \\
&\equiv \sum_{\alpha, \beta, \nu} \frac{2\nu+1}{4\pi\chi_{\alpha E}} q_\alpha^{(\nu)} \Psi_{\alpha\beta}^{*(\nu)}(g_0) \Psi_{\alpha\beta}^{(\nu)}(g) \exp\left(-\frac{t}{\tau_\alpha}\right).
\end{aligned} \tag{1.3.22}$$

В справедливости задания плотности вероятности $W(g_0, t, g)$ при помощи выражения (1.3.22) можно убедиться путем проверки этого выражения при предельном переходе к начальной плотности вероятности, которая должна удовлетворять условию нормировки (1.2.7). Действительно, интегрируя выражение (1.3.22) по начальным g_0 и текущим g угловым положениям молекулярного вектора для момента времени $t = 0$ получим:

$$\begin{aligned}
\oint\!\!\oint W(g_0, 0, g) dg dg_0 &= \oint\!\!\oint \frac{1}{4\pi} \sum_{\alpha, \beta, \nu} \frac{2\nu+1}{\chi_{\alpha E}} q_\alpha^{(\nu)} \Psi_{\alpha\beta}^{*(\nu)}(g_0) \Psi_{\alpha\beta}^{(\nu)}(g) dg dg_0 = \\
&= \frac{1}{4\pi} \sum_{\alpha, \beta, \nu} \frac{2\nu+1}{\chi_{\alpha E}} q_\alpha^{(\nu)} \oint \Psi_{\alpha\beta}^{*(\nu)}(g_0) dg_0 \oint \Psi_{\alpha\beta}^{(\nu)}(g) dg = 1,
\end{aligned} \tag{1.3.23}$$

так как все интегралы от базисных функций равны нулю при $\nu \neq 0$

$\oint \Psi_{\alpha\beta}^{*(\nu \neq 0)}(g_0) dg_0 = \oint \Psi_{\alpha\beta}^{(\nu \neq 0)}(g) dg = 0$. Если же $\nu = 0$, то $2\nu + 1 = 1$, $\chi_{\alpha E} = 1$,

$$\begin{aligned}
q_\alpha^{(\nu=0)} &= 1, \quad \Psi_{\alpha\beta}^{(\nu=0)} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad \text{и} \quad \oint \Psi_{\alpha\beta}^{*(\nu=0)}(g_0) dg_0 = \oint \Psi_{\alpha\beta}^{(\nu=0)}(g) dg = \\
&= \oint \frac{1}{\sqrt{4\pi}} dg = \sqrt{4\pi}.
\end{aligned}$$

Оригинальные материалы данной главы содержатся в работах [41, 89, 90, 95, 108, 111, 113, 118, 122, 123, 125, 132].

ГЛАВА 2. УГЛОВЫЕ ФУНКЦИИ АВТОКОРРЕЛЯЦИИ, СИММЕТРИЗОВАННЫЕ ПО КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИМ ТОЧЕЧНЫМ ГРУППАМ.

2.1. Общий вид автокорреляционных функций

Вычисление явного вида симметризованных автокорреляционных функций единичных сферических тензоров $K_m^{(\nu)}(t)$ начнем с приведения угловых переменных $g \equiv (\vartheta, \varphi)$ и $g_0 \equiv (\vartheta_0, \varphi_0)$ функций $Y_m^{(\nu)}(g_0)$, $Y_m^{(\nu)}(g)$ и $W(g_0, t, g)$, входящих в расчетную формулу (1.2.6), к единой системе координат. Аргументы функции $W(g_0, t, g)$ заданы в кристаллографической системе координат (к.с.к.) и совпадают с аргументами базисов $\Psi_{\alpha\beta}^{(\nu)}(g_0)$ и $\Psi_{\alpha\beta}^{(\nu)}(g)$. Аргументами единичных сферических тензоров $Y_m^{(\nu)}(g_0)$ и $Y_m^{(\nu)}(g)$ определяется ориентация молекулярного вектора в лабораторной системе координат (л.с.к.). В работе А. М. Леушина базисы $\Psi_{\alpha\beta}^{(\nu)}(g)$ выражены в виде линейной комбинации единичных сферических тензоров $Y_n^{(\nu)}(g)$ [156]:

$$\Psi_{\alpha\beta}^{(\nu)}(g) = \sum_{n=-\nu}^{\nu} \psi_{\alpha\beta n}^{(\nu)} Y_n^{(\nu)}(g). \quad (2.1.1)$$

Принимая во внимание трансформационные свойства функций $Y_n^{(\nu)}(g)$ при поворотах (1.2.5), формула связи (2.1.1) приобретает следующий вид в л.с.к.:

$$\Psi_{\alpha\beta}^{(\nu)}(g) = \sum_{n,s=-\nu}^{\nu} \psi_{\alpha\beta n}^{(\nu)} D_{ns}^{(\nu)}(\Omega) Y_s^{(\nu)}(g), \quad (2.1.2)$$

где аргументом $\Omega \equiv (\varepsilon, \theta, \xi)$ обозначены установочные углы кристалла в л.с.к. (ε, θ, ξ – углы Эйлера между к.с.к. и л.с.к. (рис. 1.2.1.б)).

После выполнения интегрирования (1.2.6) с учетом выражений (1.2.3), (1.3.22) и (2.1.2) общее расчетное выражение симметризованных автокорреляционных функций компонентов единичных сферических тензоров в применении к монокристаллическим образцам принимает вид:

$$K_m^{(\nu)}(\Omega, t) = \sum_{\alpha, \beta} \frac{2\nu+1}{4\pi\chi_{\alpha E}} q_{\alpha}^{(\nu)} \left| \sum_n \psi_{\alpha\beta n}^{(\nu)} D_{nm}^{(\nu)}(\Omega) \right|^2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\alpha}}\right). \quad (2.1.3)$$

Усредняя выражение (2.1.3) по углам Ω , получим выражение симметризованных АКФ для поликристаллических образцов:

$$K_m^{(\nu)}(t) = \frac{1}{4\pi} \sum_{\alpha} q_{\alpha}^{(\nu)} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\alpha}}\right). \quad (2.1.4)$$

Симметризованные времена корреляции τ_{α} , входящие в выражения (2.1.3) и (2.1.4), определены формулой (1.3.21). Иногда τ_{α} удобно записывать в виде:

$$\tau_{\alpha} = (1 - A_{\alpha})^{-1} \tau, \quad (2.1.5)$$

где τ – среднее время между двумя последовательными актами движения молекулы и A_{α} – так называемое вероятное среднее однократное преобразование (этот термин был введен Ивановым при разработке теории

вращательных блужданий [34]). В нашем случае этот параметр соответствует вероятному среднему преобразованию молекулярной величины по неприводимому представлению Γ_α за один акт движения. Согласно выражениям (1.3.21) и (2.1.5) вероятное среднее однократное преобразование может быть рассчитано по формуле:

$$A_\alpha = \chi_{\alpha E}^{-1} \sum_i p_i \chi_{\alpha i}. \quad (2.1.6)$$

Процесс ЗМД является активационным процессом, поэтому расчет времени τ выполняется при помощи соотношения Аррениуса, которое подтверждается экспериментально и используется во всех теориях ЗМД [6, 10, 19]:

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a / RT). \quad (2.1.7)$$

Величина E_a рассматривается здесь как энергия активации ЗМД, усредненная на всей группе движения, и временной параметр τ_0 – как средний временной интервал между двумя последовательными попытками преодолеть барьер.

Для выполнения расчетов при помощи выражений (2.1.3) – (2.1.7) необходимы сведения о численных значениях постоянных параметров теории – $\chi_{\alpha i}$, $\chi_{\alpha E}$, $\psi_{\alpha\beta n}^{(\nu)}$, $D_{nm}^{(2)}(\Omega) \equiv D_{nm}^{(2)}(\varepsilon, \theta, \xi)$ и динамических переменных величин – $q_\alpha^{(\nu)}$ и τ_α . Значения параметров $\chi_{\alpha i}$, $\chi_{\alpha E}$, $\psi_{\alpha\beta n}^{(\nu)}$, $D_{nm}^{(2)}(\varepsilon, \theta, \xi)$ приводятся в литературе (см., например, [24, 139, 140, 156]). Симметризованные времена корреляции τ_α могут быть рассчитаны, вообще говоря, при помощи формул (2.1.5) – (2.1.7). Однако необходимые для

этого сведения о характеристиках движения τ_0 , E_a и p_i заранее не всегда известны. Их можно получить экспериментально путем исследования, например, температурной зависимости времен корреляции τ_a .

Что касается новых динамических параметров $q_\alpha^{(\nu)}$, теоретических соотношений, пригодных для их расчета, пока не существует. В настоящее время этим величинам, также как и временам корреляции τ_α , предназначена роль подгоночных параметров теории ЗМД. Теоретическое доопределение динамических весов $q_\alpha^{(\nu)}$ и времен корреляции τ_α возможно на основе решения динамической задачи о движении молекулы в кристаллическом поле окружения. Однако решение этой проблемы выходит за рамки данных исследований.

В практических приложениях применяются, чаще всего, АКФ 1-го и 2-го ранга. Ниже дается расчет аналитической формы АКФ 1-го ранга для всех кристаллографических точечных групп чистого вращения. Для АКФ 2-го ранга приводятся результаты такого расчета.

2.2. Автокорреляционные функции 1-го ранга

Элементы симметрии кристаллографических точечных групп чистого вращения показаны на рисунках 2.2.1 – 2.2.5. Значения характеров $\chi_{\alpha E}$ и $\chi_{\alpha i}$, коэффициентов $\psi_{\alpha\beta n}^{(\nu)}$ и функций Вигнера $D_{nm}^{(2)}(\Omega) \equiv D_{nm}^{(2)}(\varepsilon, \theta, \xi)$ приведены согласно работам [24, 139, 140, 156] в таблицах 2.2.1А - 2.2.1К (стр. 73 – 78) и 2.2.2 (стр. 78). Для удобства оформления результатов вычислений и их дальнейшего использования введена упрощенная цифровая индексация неприводимых представлений Γ_α . Так, тождественным представлениям ставится в соответствие обозначение $\alpha = 0$, а нетождественные, в том числе, и эквивалентные представления нумеруются цифрами $\alpha = 1, 2$ и 3. Классификация и обозначения

неприводимых представлений точечных групп чистого вращения 1-го ранга приводятся в таблице 2.2.3 (стр. 79). Для демонстрации надежности полученных результатов, вычисления АКФ для групп кубической и осевой симметрии приводятся со всеми подробностями. Вычисления остальных АКФ сопровождаются комментариями.

2.2.1. Точечные группы кубической сингонии О и Т

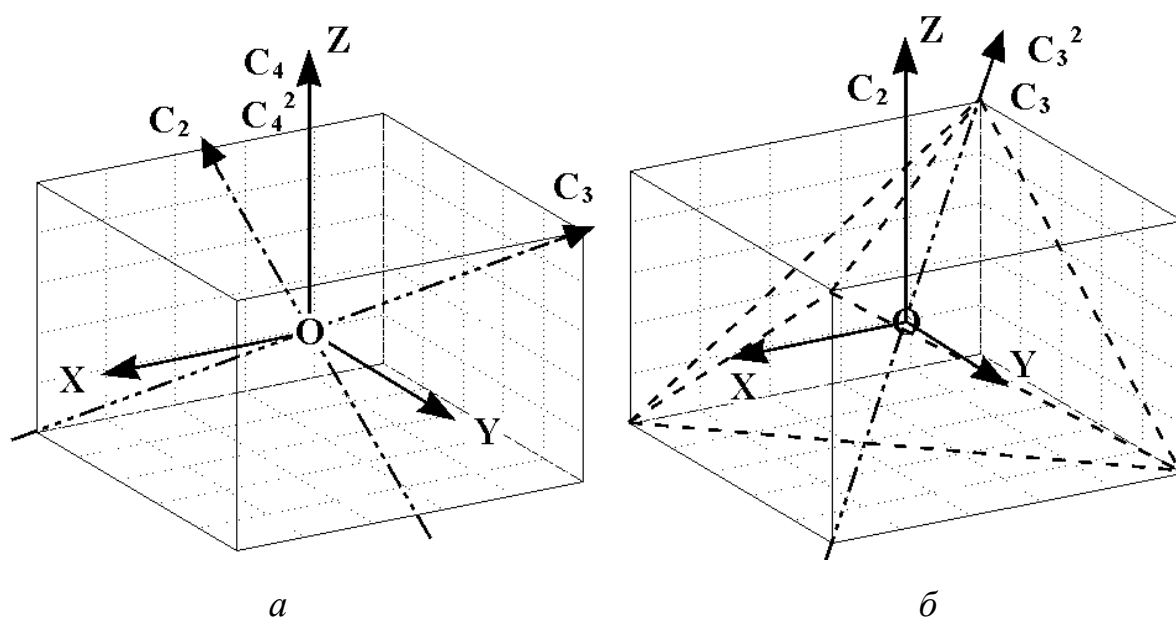


Рис. 2.2.1. Элементы симметрии кристаллографических точечных групп чистого вращения кубической сингонии: *a* – группа октаэдра О и *б* – группа тетраэдра Т (показано по одному элементу симметрии).

К кубической сингонии относятся точечные группы чистого вращения октаэдра О и тетраэдра Т. Элементы симметрии показаны на рис. 2.2.1 (*a*, *б*). При помощи данных, помещенных в таблицах 2.2.1 (А, Б) и 2.2.3, находим, что неприводимое на непрерывной группе вращения O^{3+} трехмерное представление первого ранга $D^{(1)}$ является также неприводимым трехмерным представлением на группах О и Т и

обозначается Γ_4 и Γ_4' (или F_1 и F), а симметризованные физические величины снабжаются цифровым индексом $\alpha = 1$. Отдельные функции в базисе для обеих групп совпадают с компонентами единичных сферических тензоров 1-го ранга $Y_m^{(1)}(\theta, \varphi)$, где $m = -1, 0$ и 1 . Поэтому, все коэффициенты $\psi_{\alpha\beta n}^{(\nu)}$ разложений (2.1.1) для $\nu = 1$ равны 1 (табл. 2.2.1 А, Б). Характеры представлений Γ_4 и Γ_4' тождественного класса E равны: $\chi_{1E} = \chi(\Gamma_4)_E = \chi(\Gamma_4')_E = 3$ (табл. 2.2.1 А, Б). Подставив в формулу (2.1.3) значения ранга $\nu = 1$, характера тождественного класса $\chi_{1E} = 3$, коэффициентов $\psi_{\alpha\beta n}^{(1)}$ разложения (2.1.1) $\psi_{1,1,-1}^{(1)} = \psi_{1,2,0}^{(1)} = \psi_{1,3,1}^{(1)} = 1$ и, заменив обозначение времени корреляции $\tau_\alpha = \tau_1$, запишем вначале выражение $K_m^{(1)}(\Omega, t)$ в форме:

$$K_m^{(1)}(\Omega, t) = \frac{1}{4\pi} q_1^{(1)} \left[\left| D_{-1m}^{(1)}(\Omega) \right|^2 + \left| D_{0m}^{(1)}(\Omega) \right|^2 + \left| D_{1m}^{(1)}(\Omega) \right|^2 \right] \exp \left(-\frac{t}{\tau_1} \right). \quad (2.2.1)$$

Учитывая единственность НП 1-го ранга для кубических групп, согласно условию нормировки (1.1.9) динамический вес совпадает со статическим весом и равен $q_1^{(1)} = 1$. В квадратных скобках выражения (2.2.1) содержится полная сумма по одному из индексов квадратов модулей функций Вигнера, которая также равна 1 [23]. Принимая во внимание эти промежуточные данные, окончательно получим следующую аналитическую форму функции $K_m^{(1)}(\Omega, t)$:

$$K_m^{(1)}(\Omega, t) = \frac{1}{4\pi} \exp \left(-\frac{t}{\tau_1} \right), \quad m = -1, 0, 1. \quad (2.2.2)$$

Поскольку из выражения (2.2.2) следует, что АКФ 1-го ранга для кубических групп не содержат угловой зависимости, то эта же формула пригодна и для расчета АКФ в поликристаллах.

При помощи значений характеров классов, приведенных в табл. 2.2.1 (А) и (Б), по формуле (1.3.21) находим выражения симметризованных времен корреляции $\tau_1(O)$ для группы О и $\tau_1(T)$ для группы Т:

$$\tau_1(O) \equiv \tau(\Gamma_4) = \tau[1 - p(E) + p(C_2)/3 - p(C_4)/3 + p(C_4^2)/3]^{-1} \quad (2.2.3)$$

и

$$\tau_1(T) \equiv \tau(\Gamma_4') = \tau[1 - p(E) + p(C_2)/3]^{-1}. \quad (2.2.4)$$

В выражениях (2.2.3) и (2.2.4) приняты стандартные обозначения классов i кубической сингонии. В группе симметрии октаэдра О использованы следующие обозначения: Е соответствует тождественному классу; C_2 – классу 3-х поворотов на угол π около осей, проходящих параллельно диагоналям граней куба; C_3 – классу 4-х поворотов на угол $\frac{2\pi}{3}$ около осей, проходящих вдоль объемных диагоналей куба и, наконец, классы C_4 и C_4^2 – содержат по 3 поворота, соответственно, на углы $\frac{\pi}{2}$ и π около осей, проходящих перпендикулярно центрам граней куба (рис. 2.2.1, а). В группе симметрии тетраэдра Т обозначение Е соответствует тождественному классу; C_2 – классу 3-х поворотов на угол π около осей, проходящих через середины ребер тетраэдра параллельно диагоналям граней куба; C_3 – объединенному классу, состоящему из 8 поворотов на угол $\pm\frac{2\pi}{3}$ около осей, которые проходят через вершины тетраэдра вдоль объемных диагоналей куба (рис. 2.2.1, б). Класс C_3 группы Т объединяет два класса C_3^1 и C_3^2 .

Следует отметить, что согласно выражениям (2.2.2) – (2.2.4) АКФ 1-го ранга, симметризованные по группам кубической сингонии, являются экспоненциальными и изотропными. Они совпадают по форме записи с выражениями АКФ (1.1.1), полученными в рамках модели вращательной диффузии линейных и сферических молекул жидкости [10, 18, 19, 54]. Имеющиеся отличия сравниваемых АКФ касаются временных параметров движения, зависящих от модели ЗМД.

2.2.2. Точечные группы аксиальной симметрии C_n ($n = 3, 4, 6$)

Элементы симметрии для группы C_3 показаны на рис. 2.2.2 (а), для группы C_4 – на рис. 2.2.3 (а) и для группы C_6 – на рис. 2.2.4 (а). Согласно данным табл. 2.2.1 (Г, Е и З) эти группы содержат по два неприводимых представления – тождественное одномерное A ($\alpha = 0$) и нетождественное двумерное E ($\alpha = 1$). Компоненты АКФ, симметризованные по тождественным представлениям, не приводят к убыли АКФ. В таком случае, убывающая часть АКФ является симметризованной только по одному представлению E , то есть описывается единственной экспонентой так же, как и АКФ, симметризованные на группах кубической сингонии. Из таблиц 2.2.1 (Г, Е и З) видно, что базисы групп C_3 , C_4 и C_6 совпадают. Значит, предэкспоненциальные множители АКФ для этих групп – одинаковые.

Расчет предэкспоненциального множителя проведем на примере АКФ для группы C_4 . Обозначим динамический вес заторможенного состояния, симметризованного по двумерному неприводимому представлению E , через q_1 , время корреляции – τ_1 и ориентацию оси симметрии молекулярного вращения – θ (т.е. главной оси к.с.к. в л.с.к.). Выпишем из таблиц 2.2.1(Г) и 2.2.2 значения необходимых расчетных величин:

$$\chi_{1,E} = 2,$$

$$\psi_{1,1,1}^{(1)} = \psi_{1,2,-1}^{(1)} = 1,$$

$$\left| D_{1,0}^{(1)}(\varepsilon, \theta, \xi) \right| = \left| D_{-1,0}^{(1)}(\varepsilon, \theta, \xi) \right| = \sqrt{(1 - \cos^2 \theta)/2},$$

$$\left| D_{-1,1}^{(1)}(\varepsilon, \theta, \xi) \right| = \left| D_{1,-1}^{(1)}(\varepsilon, \theta, \xi) \right| = (1 - \cos \theta)/2,$$

$$\left| D_{1,1}^{(1)}(\varepsilon, \theta, \xi) \right| = \left| D_{-1,-1}^{(1)}(\varepsilon, \theta, \xi) \right| = (1 + \cos \theta)/2.$$

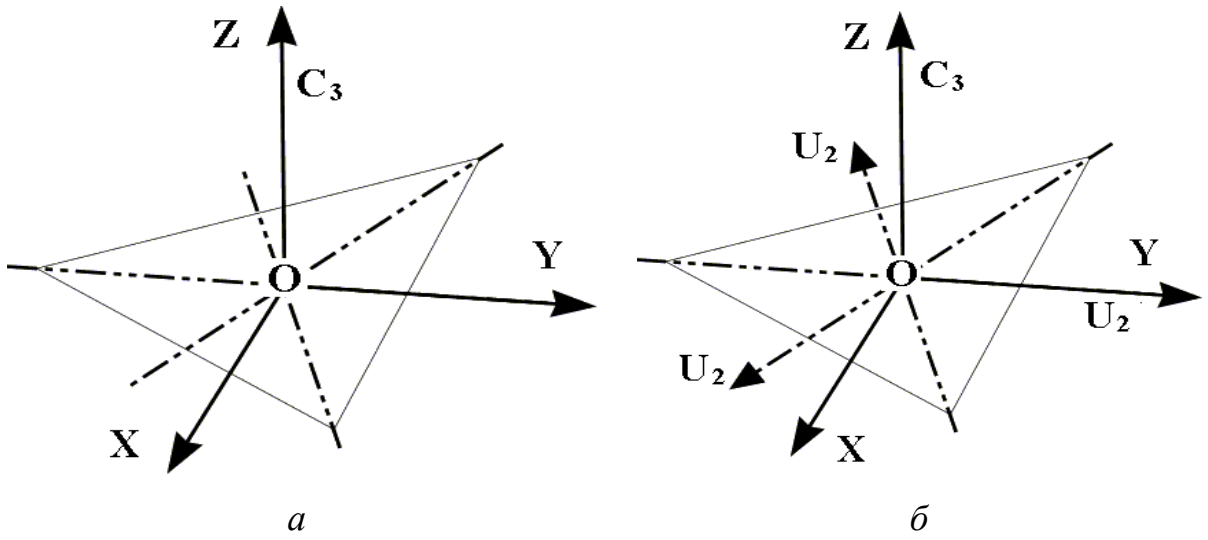


Рис. 2.2.2. Элементы симметрии кристаллографических точечных групп чистого вращения тригональной сингонии: *a* – группа C_3 и *б* – группа D_3 .

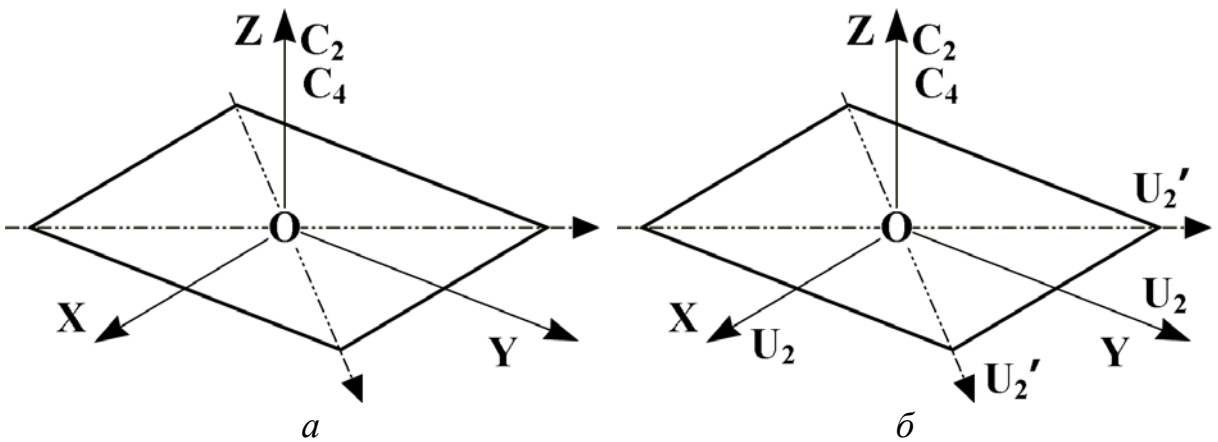


Рис. 2.2.3. Элементы симметрии кристаллографических точечных групп чистого вращения тетрагональной сингонии: *a* – группа C_4 и *б* – группа D_4 .

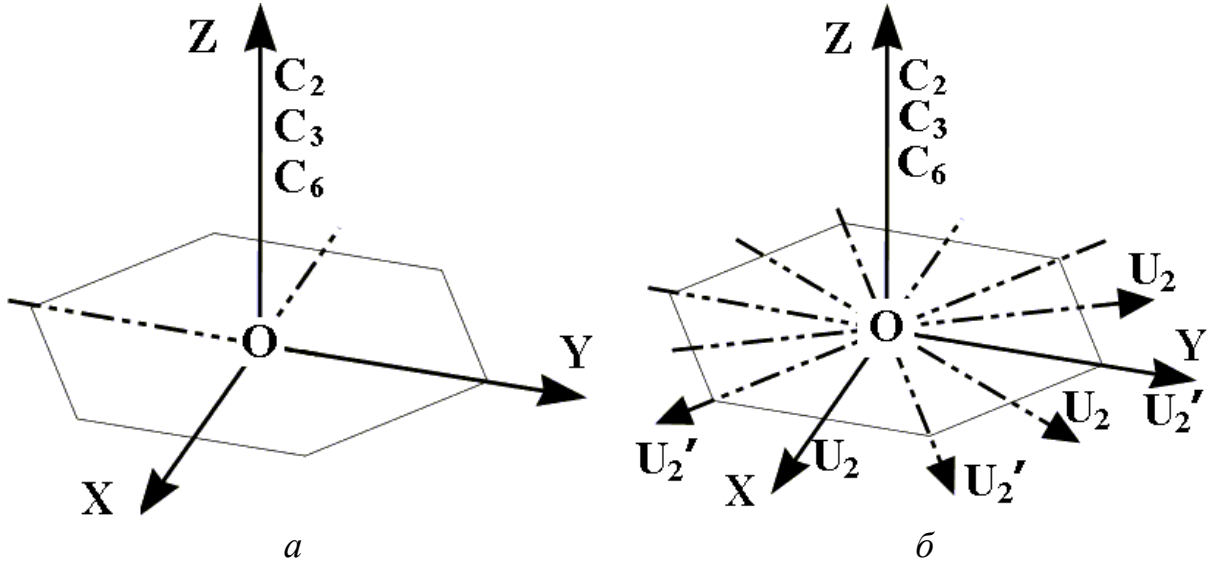


Рис. 2.2.4. Элементы симметрии кристаллографических точечных групп чистого вращения гексагональной сингонии: *a* – группа C_6 и *б* – группа D_6 .

Вычисленные по формуле (2.1.3) окончательные выражения АКФ $K_0^{(1)}(q_1, \theta, t)$, $K_{-1}^{(1)}(q_1, \theta, t)$ и $K_1^{(1)}(q_1, \theta, t)$, симметризованных по группам C_n ($n = 3, 4, 6$), можно записать для монокристаллов в виде:

$$K_0^{(1)}(q_1, \theta, t) = \frac{3}{8\pi} q_1 \sin^2 \theta \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \quad (2.2.5)$$

и

$$K_{\pm 1}^{(1)}(q_1, \theta, t) = \frac{3}{16\pi} q_1 (1 + \cos^2 \theta) \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \quad (2.2.6)$$

Выражения для времен корреляции τ_1 , соответствующие различным группам осевой симметрии, рассчитываются по формуле (1.3.21) при помощи характеров классов $\chi_{\alpha i}$, приведенных в табл. 2.2.1 (Γ , E и 3):

Группа C_3 : $\chi_1(E) \equiv \chi_{1E} = 2$, $\chi(\Gamma_{23}'^T C_3) \equiv \chi_1(C_3^1) = \chi_1(C_3^2) = -1$,

$$\tau_1(C_3) = \tau [1 - p(E) + p(C_3)/2]^{-1}, \quad (2.2.7)$$

где
$$p(C_3^1) + p(C_3^2) = p(C_3).$$

Группа C_4 : $\chi_{1E} = 2$, $\chi(\Gamma_{t34}', C_2) \equiv \chi_1(C_2) = -2$, $\chi_1(C_4) = \chi_1(C_4^3) = 0$,

$$\tau_1(C_4) = \tau [1 - p(E) + p(C_2)]^{-1}. \quad (2.2.8)$$

Группа C_6 : $\chi_{1E} = 2$, $\chi(\Gamma_{h56}', C_2) \equiv \chi_1(C_2) = -2$, $\chi_1(C_3) = -1$, $\chi_1(C_6) = 1$,

$$\tau_1(C_6) = \tau [1 - p(E) + p(C_2)/2 - p(C_3)/2 + p(C_6)/2]^{-1}. \quad (2.2.9)$$

АКФ для поликристаллов находим по формуле (2.1.4):

$$K_m^{(1)}(q_1, t) = \frac{1}{4\pi} q_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right), \quad m = 0, \pm 1. \quad (2.2.10)$$

Весовой параметр q_1 в АКФ (2.2.5), (2.2.6) и (2.2.10) удовлетворяет условию нормировки (1.1.9): $q_1 + q_0 = 1$, где q_0 – вес заторможенного состояния симметризованного по тождественному неприводимому представлению. По условию нормировки вес q_1 может принимать значения от 0 до 1. Согласно определению (1.1.8) следует, что для $\nu = 1$, $\chi_{0E} = 1$ и $\chi_{1E} = 2$, статические веса заторможенных состояний были бы равны: $q_0 = 1/3$ и $q_1 = 2/3$.

Итак, АКФ, симметризованные по группам C_n , подобно АКФ, симметризованным по группам куба, являются экспоненциальными. Однако, в отличие от АКФ, симметризованных по кубическим группам, благодаря присутствию тождественного представления в группах C_n , они могут иметь меньшую начальную амплитуду. Кроме того, для монокристаллов они содержат ориентационную зависимость, выраженную посредством полярного угла ориентации оси вращения молекулы θ .

На рис. 2.2.6 (стр. 80) изображены трехмерные графики начальных значений амплитуд $K_0^{(1)}(q_1, \theta, 0)$ и $K_1^{(1)}(q_1, \theta, 0)$ в виде функции угла θ и динамического веса заторможенного состояния, симметризованного по двумерному неприводимому представлению q_1 . Можно видеть, как при изменении веса q_1 меняются начальные значения АКФ, а характер угловой зависимости сохраняется.

2.2.3. Точечные группы вращения D_n ($n = 3, 4, 6$)

Элементы симметрии для группы D_3 показаны на рис. 2.2.2 (б), для группы D_4 – на рис. 2.2.3 (б) и для группы D_6 – на рис. 2.2.4 (б). Неприводимое на непрерывной группе вращения O^{3+} представление $D^{(1)}$ ранга $\nu = 1$ приводится на точечных группах D_n ($n = 3, 4, 6$) к двум нетождественным неприводимым представлениям ($\alpha = 1$ и 2) – двумерному E и одномерному A_2 для групп D_3 и D_4 или B для группы D_6 (табл. 2.2.1 – В, Д и Ж). Следовательно, в данном случае АКФ состоят из двух экспонент. Из таблицы 2.2.1 (В, Д и Ж) следует, что коэффициенты $\psi_{\alpha\beta n}^{(\nu)}$ и характеры $\chi_{\alpha E}$ в представлениях одинаковых размерностей для всех групп D_n совпадают. Поэтому аналитические выражения АКФ 1-го ранга для всех групп D_n ($n = 3, 4$ и 6) – одинаковые. Они могут быть представлены в виде:

$$K_0^{(1)}(q_1, q_2, \theta, t) = \frac{3}{4\pi} \left[\frac{1}{2} q_1 \sin^2 \theta \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + q_2 \cos^2 \theta \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right], \quad (2.2.11)$$

$$K_{\pm 1}^{(1)}(q_1, q_2, \theta, t) = \frac{3}{8\pi} \left[\frac{1}{2} q_1 \left(1 + \cos^2 \theta\right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + q_2 \sin^2 \theta \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right]. \quad (2.2.12)$$

Для поликристаллов согласно формуле (2.1.4) получаем:

$$K_m^{(1)}(q_1, q_2, t) = \frac{1}{4\pi} \left[q_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + q_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right], \quad m = 0, \pm 1. \quad (2.2.13)$$

АКФ, симметризованные на группах D_3 , D_4 и D_6 отличаются между собой временами корреляции движения молекулы τ_1 и τ_2 соответственно по двумерному и одномерному представлениям. Они определяются при помощи следующих выражений для группы D_3 :

$$\tau_1(D_3) = \tau [1 - p(E) + p(C_3)/2]^{-1}, \quad (2.2.14)$$

$$\tau_2(D_3) = \tau [1 - p(E) - p(C_3) + p(U_2)]^{-1}; \quad (2.2.15)$$

для группы D_4 :

$$\tau_1(D_4) = \tau [1 - p(E) + p(C_2)]^{-1}, \quad (2.2.16)$$

$$\tau_2(D_4) = \tau [1 - p(E) - p(C_2) - p(C_4) + p(U_2) + p(U_2')]^{-1} \quad (2.2.17)$$

и для группы D_6 :

$$\tau_1(D_6) = \tau [1 - p(E) + p(C_2) + p(C_3)/2 - p(C_6)/2]^{-1}, \quad (2.2.18)$$

$$\tau_2(D_6) = \tau [1 - p(E) - p(C_2) - p(C_3) - p(C_6) + p(U_2) + p(U_2')]^{-1}. \quad (2.2.19)$$

В выражениях (2.2.11) – (2.2.13) динамические веса q_1 и q_2 связаны между собой условием нормировки $q_1 + q_2 = 1$.

На рис. 2.2.7 (стр. 80) изображены зависимости амплитуд АКФ $K_0^{(1)}$ и $K_1^{(1)}$ от полярного угла θ и динамического веса заторможенного состояния, симметризованного по двумерному неприводимому

представлению, q_1 . На этих рисунках можно видеть, как меняется характер анизотропии амплитуд АКФ при изменении веса q_1 в монокристаллах. При равенстве весов q_1 и q_2 их абстрактным значениям соответственно 2/3 и 1/3, анизотропия начальных значений АКФ исчезает, что показано на рис. 2.2.7 (а) и (б) прямыми линиями, параллельными оси углов θ .

2.2.4. Точечная группа вращения D_2

Элементы симметрии группы D_2 показаны на рис. 2.2.5 (а). В этой группе имеются три одномерных, неэквивалентных и нетождественных представления ($\alpha = 1, 2$ и 3). Поэтому АКФ состоят из 3 экспонент. Дополнительно к угловой зависимости от полярного угла θ появляется угловая зависимость от азимутального угла ε ориентации кристалла. АКФ вычисляются по формулам (2.1.3) и (2.1.4) с использованием данных $\psi_{\alpha\beta n}^{(\nu)}$, $\chi_{\alpha E}$ и $D_{nm}^{(2)}(\varepsilon, \theta, \xi)$, взятых из таблиц 2.2.1 (И) и 2.2.2. Для монокристаллов результаты вычисления АКФ удобно представить в виде:

$$K_0^{(1)}(q_1, q_2, q_3, \theta, \varepsilon, t) = \frac{3}{4\pi} \left[q_1 \cos^2 \varepsilon \sin^2 \theta \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + \right. \\ \left. + q_2 \sin^2 \varepsilon \sin^2 \theta \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + q_3 \cos^2 \theta \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right) \right], \quad (2.2.20)$$

$$K_{\pm 1}^{(1)}(q_1, q_2, q_3, \theta, \varepsilon, t) = \frac{3}{8\pi} \left[q_1 \left(\cos^2 \varepsilon + \sin^2 \varepsilon \cos^2 \theta \right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + \right. \\ \left. + q_2 (\sin^2 \varepsilon + \cos^2 \varepsilon \cos^2 \theta) \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + q_3 \sin^2 \theta \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right) \right]. \quad (2.2.21)$$

Для поликристаллов зависимость АКФ $K_m^{(1)}$ ($m = -1, 0, 1$) от индекса m исчезает:

$$K_m^{(1)}(q_1, q_2, q_3, t) = \frac{1}{4\pi} \left[q_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + q_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + q_3 \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right) \right]. \quad (2.2.22)$$

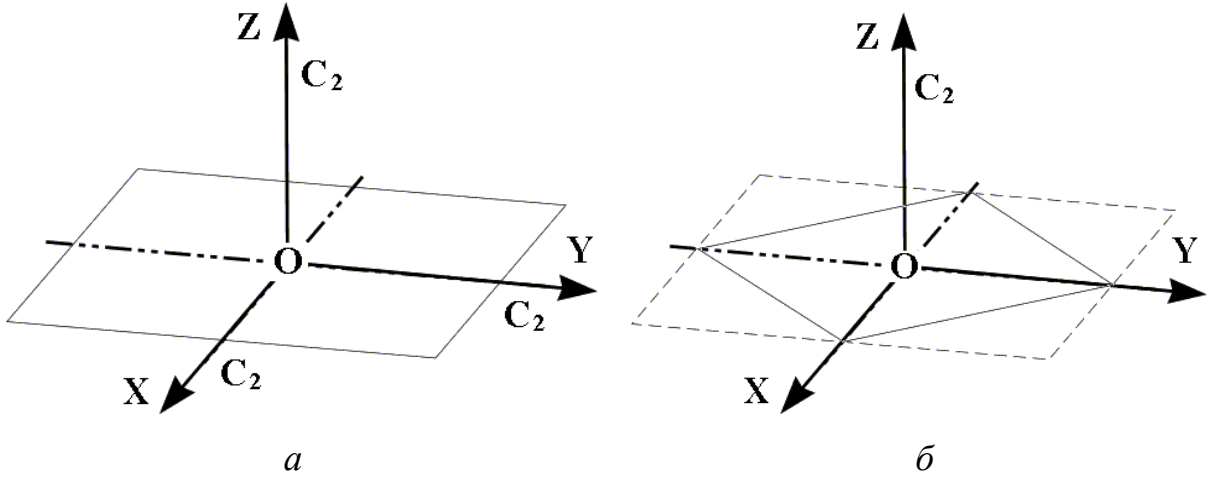


Рис. 2.2.5. Элементы симметрии кристаллографических точечных групп чистого вращения ромбической и моноклинной сингонии: *a* – группа D_2 и *б* – группа C_2 .

АКФ характеризуются следующими временными константами:

$$\tau_1(D_2) = \tau [1 - p(E) + p(^1C_2) + p(^2C_2) - p(^3C_2)]^{-1}, \quad (2.2.23)$$

$$\tau_2(D_2) = \tau [1 - p(E) + p(^1C_2) - p(^2C_2) + p(^3C_2)]^{-1}, \quad (2.2.24)$$

$$\tau_3(D_2) = \tau [1 - p(E) - p(^1C_2) + p(^2C_2) + p(^3C_2)]^{-1}. \quad (2.2.25)$$

Для произвольного соотношения весов q_1 , q_2 и q_3 графическое изображение амплитуд АКФ, предсказываемых формулами (2.2.20) и (2.2.21), не представляется возможным, так как в них одновременно

присутствует избыточное количество переменных параметров, зависящих от свойств ЗМД. Тем не менее, путем фиксирования отдельных параметров и построения графиков по допустимым значениям оставшихся, можно пронаблюдать особенности данных АКФ.

Следует отметить, что при равенстве динамических весов их статическим значениям, то есть, если $q_1 = q_2 = q_3 = 1/3$, анизотропия начальных значений АКФ отсутствует. Однако с течением времени анизотропия возникает. При частичном или полном неравенстве весов заторможенных состояний (например, $q_1 = q_2 \neq q_3$ или $q_1 \neq q_2 \neq q_3$) угловая зависимость АКФ присутствует всегда. На рис. 2.2.8 (стр. 81) показаны трехмерные графики зависимости амплитуд АКФ 1-го ранга группы D_2 от азимутального ε и полярного θ углов ориентации к.с.к. в л.с.к. при следующих значениях динамических весов: $q_1 = 0,2$, $q_2 = 0,3$ и $q_3 = 0,5$.

При помощи экспериментальных графиков зависимостей АКФ от углов θ и ε можно определить численные значения динамических весов и вероятностей поворотов молекулы около трех взаимно-перпендикулярных осей симметрии группы D_2 . Так, если $\theta = 0$, то амплитуда АКФ $K_0^{(1)}(t = 0)$ однозначно определяется весом q_3 . Если $\theta = \pi/2$ и $\varepsilon = 0$, то $K_0^{(1)}(t = 0)$ зависит только от q_1 . Наконец, при $\theta = \pi/2$ и $\varepsilon = \pi/2$, $K_0^{(1)}(t = 0)$ зависит только от q_2 . Формулы однозначной связи динамических весов заторможенных состояний с соответствующими значениями начальных амплитуд АКФ приведены ниже:

$$\begin{aligned} q_1 &= (4\pi/3) K_0^{(1)}(\theta = \pi/2, \varepsilon = 0), \\ q_2 &= (4\pi/3) K_0^{(1)}(\theta = \pi/2, \varepsilon = \pi/2), \\ q_3 &= (4\pi/3) K_0^{(1)}(\theta = 0). \end{aligned} \tag{2.2.26}$$

2.2.5. Точечная группа вращения C_2

Элементы симметрии точечной группы чистого вращения C_2 показаны на рис. 2.2.5 (б). Представление $D^{(1)}$ группы O^{3+} разбивается на группе C_2 на одно тождественное A ($\alpha = 0$) и два эквивалентных, одномерных, нетождественных представления 1B и 2B ($\alpha = 1$ и 2). Это означает, что геометрическая симметрия таких эквивалентных групповых подпространств совпадает. Однако физического совпадения может и не быть. Поэтому каждому эквивалентному представлению так же, как и неэквивалентным представлениям, следует ввести в соответствие заторможенное состояние со своим весом. АКФ, вычисленные для группы C_2 , имеют следующий вид в монокристалле:

$$K_0^{(1)}(q_1, q_2, \theta, \varepsilon, t) = \frac{3}{8\pi} (q_1 \cos^2 \varepsilon + q_2 \sin^2 \varepsilon) \sin^2 \theta \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right), \quad (2.2.27)$$

$$K_{\pm 1}^{(1)}(q_1, q_2, \theta, \varepsilon, t) = \frac{3}{8\pi} \left[(\cos^2 \varepsilon + \sin^2 \varepsilon \cos^2 \theta) q_1 + (\sin^2 \varepsilon + \cos^2 \varepsilon \cos^2 \theta) q_2 \right] \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \quad (2.2.28)$$

и в поликристалле:

$$K_m^{(1)}(q_1, q_2, t) = \frac{1}{4\pi} \left[(q_1 + q_2) \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \right], \quad m = 0, \pm 1. \quad (2.2.29)$$

Единственное время корреляции движения $\tau_1 = \tau_2$ рассчитывается по формуле:

$$\tau_1(C_2) = \tau_2(C_2) = \tau [1 - p(E) + p(C_2)]^{-1}. \quad (2.2.30)$$

В формулах (2.2.27) – (2.2.30) индексы 1 и 2 параметров q_1 , q_2 , τ_1 и τ_2 соответствуют первому и второму эквивалентным НП группы C_2 . При совпадении динамических весов q_1 и q_2 АКФ (2.2.27) – (2.2.29), симметризованные по группе C_2 , переходят в АКФ (2.2.5), (2.2.6) и (2.2.10), симметризованные по группам C_n . На рис. 2.2.9 – 2.2.11 (стр. 81 – 82) показаны графики зависимостей амплитуд АКФ (2.2.27) и (2.2.28) в виде функций одного из углов ε или θ и одного из динамических весов q_1 или q_2 . Для определенности, динамический вес заторможенного состояния симметризованного по тождественному неприводимому представлению q_0 принят, равным 0,2. В таком случае, $q_1 + q_2 = 0,8$, а q_1 и q_2 могут принимать значения в интервале от 0 до 0,8.

Графики, изображенные на рис. 2.2.9, соответствуют начальным значениям АКФ $K_0^{(1)}(q_1, \varepsilon, t = 0)$ и $K_1^{(1)}(q_1, \varepsilon, t = 0)$ для ориентации $\theta = \pi/2$. При условии, что эквивалентные представления группы C_2 являются эквивалентными и в физическом смысле, то есть, выполняется равенство $q_1 = q_2$, зависимость АКФ от азимутального угла ε исчезает. На графиках (рис. 2.2.9) этот факт отображается прямой линией, параллельной оси углов ε . При физической неэквивалентности НП 1B и 2B имеет место анизотропия АКФ в двух измерениях.

Графики, показанные на рис. 2.2.10 и 2.2.11, построены для фиксированных углов ε : $\varepsilon = \pi/2$ (рис. 2.2.10) и $\varepsilon = 0$ (рис. 2.2.11). Особенность этих графиков заключается в том, что амплитудное значение АКФ $K_0^{(1)}(t = 0)$ однозначно связано только с одним динамическим весом q_1 (рис. 2.2.10, а) или q_2 (рис. 2.2.11, а). Следовательно, подобные графики могут быть использованы для определения весов q_1 и q_2 . Например, выражение (2.2.27) приводится к виду для $\varepsilon = 0$ и $t = 0$:

$$K_0^{(1)}(q_1, \theta, t=0) = \frac{3}{8\pi} q_1 \sin^2 \theta \quad (2.2.31)$$

и для $\varepsilon = \pi / 2$ и $t = 0$:

$$K_0^{(1)}(q_2, \theta, t=0) = \frac{3}{8\pi} q_2 \sin^2 \theta. \quad (2.2.32)$$

На рис. 2.2.12 и 2.2.13 (стр. 83) показаны зависимости амплитуд АКФ от азимутального ε и полярного θ углов ориентации кристалла в лабораторной системе координат при фиксированных значениях весов q_0 , q_1 и q_2 (рис. 2.2.12: $q_0 = q_1 = 0,5$ и $q_2 = 0$ и рис. 2.2.13: $q_0 = q_2 = 0,5$ и $q_1 = 0$).

2.3. Автокорреляционные функции произвольного ранга

Расчетные аналитические соотношения для АКФ 2-го ранга могут быть найдены подобно тому, как это было сделано для АКФ 1-го ранга. Необходимые в расчетах значения характеров $\chi_{\alpha i}$, коэффициентов $\psi_{\alpha\beta n}^{(2)}(\varepsilon)$ и функций Вигнера $D_{mn}^{(2)}(\Omega)$ приведены в таблицах 2.2.1 (стр. 73 – 78) и 2.2.4 (стр. 84). Следует заметить, что общее расчетное выражение АКФ произвольного ранга, представленное для поликристаллов формулой (2.1.4), одновременно является и его аналитической формой. Более того, выясняется, что общее выражение АКФ любого ранга для монокристаллов также может быть представлено в удобной для применения аналитической форме, например, в виде линейной комбинации четных степеней косинуса и/или синуса полярного θ и азимутального ε углов взаимной ориентации лабораторной и кристаллографической систем координат, а именно:

$$K_m^{(\nu)}(q_\alpha^{(\nu)}, \varepsilon, \theta, t) = \frac{2\nu + 1}{4\pi} \sum_{\alpha} \sum_{l=0}^{\nu} q_\alpha^{(\nu)} a_{\alpha lm}^{(\nu)}(\varepsilon) \cos^{2l} \theta \exp\left(-\frac{t}{\tau_\alpha}\right), \quad (2.3.1).$$

где суммирование по α включает, в общем случае, суммирование по всем неприводимым представлениям. Коэффициенты $a_{\alpha lm}^{(\nu)}(\varepsilon)$ приведены для АКФ 1-го ранга ($\nu = 1$) в таблице 2.2.5 (стр. 85) и для АКФ 2 ранга ($\nu = 2$) в таблицах 2.2.6 – 2.2.8 (стр. 86 – 88). Выражения для времен корреляции тензоров 1-го и 2-го ранга получены по формулам (2.1.5) и (2.1.6) в виде зависимостей $\tau_{\alpha}^{(1)}$ и $\tau_{\alpha}^{(2)}$ от вероятного среднего преобразования A_{α} и приведены в таблицах 2.2.3 (стр. 79) и 2.2.9 (стр. 89).

Графики амплитудных значений АКФ 1-го ранга были обсуждены выше. Зависимости амплитуд АКФ 2-го ранга от динамического веса q_1 и углов установки кристалла θ (или ε) для групп симметрии движения, относящихся к кубической, гексагональной, тригональной и тетрагональной кристаллографическим системам, показаны на рис. 2.3.1 – 2.3.5 (стр. 90 – 94).

На графиках, показанных на рис. 2.3.1 ($\varepsilon = \pi/4$) и рис. 2.3.2 ($\theta = 0$), можно заметить прямые линии, указывающие на отсутствие анизотропии амплитуд АКФ. В этом случае динамические веса совпадают с соответствующими статическими весами – $q_1 = 0,4$ и $q_2 = 0,6$, то есть с рассчитанными на основе абстрактно-группового приближения по формуле (1.1.8). Такая особенность АКФ соответствует поведению физических величин – тензоров 2 ранга в неискаженных кубических позициях [1, 4]. При всех остальных значениях динамических весов предсказывается анизотропия начальных амплитуд АКФ 2-го ранга для групп симметрии движения кубической сингонии, зависящая от знака отклонения весов q_1 и q_2 от их абстрактно-групповых значений, равных соответственно 0,4 и 0,6.

Варианты угловых зависимостей амплитуд АКФ 2-го ранга для групп гексагональной и тригональной сингоний показаны на рисунках 2.3.3 и 2.3.4. Совпадение графиков для двух сингоний обусловлено совпадением

предэкспоненциальных множителей этих АКФ. Для определенности, вес заторможенного состояния, симметризованного по тождественному неприводимому представлению, принят на рис. 2.3.3, равным $q_0 = 0$, и на рис. 2.3.4 – $q_0 = 0,2$. Из графиков, показанных на рис. 2.3.3 и 2.3.4, следует, что так же, как и для кубических групп, форма анизотропии АКФ для гексагональных и тригональных групп зависит от значения динамических весов заторможенных состояний. Однако анизотропия данных АКФ не исчезает, ни при каких значениях динамических весов, а присутствие тождественных преобразований в ЗМД приводит к убыли начальной амплитуды АКФ (рис. 2.3.4).

2.4. Обсуждение

Формулами (2.1.3) – (2.1.7) и (2.3.1) представлены явные выражения автокорреляционных функций, симметризованных по точечным группам вращения. В них отражены прикладные результаты теории ЗМД, развитой в рамках модели расширенных угловых скачков. Отметим наиболее важные, на наш взгляд, их особенности.

1. Корреляционные функции для монокристаллов (2.1.3) и для поликристаллов (2.1.4) состоят из суммы экспоненциально убывающих слагаемых, количество которых совпадает с числом неэквивалентных неприводимых представлений точечной группы ЗМД и не превышает размерности приводимого представления, численно равного $2\nu + 1$, где ν – ранг тензора физической величины (целое число). Эта особенность АКФ была отмечена нами впервые в работе [41] и подтверждена впоследствии исследованиями других авторов [44, 45, 47 – 50, 56, 57]. Число экспонент в АКФ для монокристаллов может быть уменьшено посредством специального выбора установки монокристалла (вариацией угла Ω).

2. В отличие от всех предшествующих теорий ЗМД в настоящей теории не декларативно, а через конкретные динамические параметры учтены две симметрии: симметрия движения молекулы и ее позиционная симметрия. Симметрия движения учтена при помощи симметризованных времен корреляции τ_α , а позиционная симметрия – динамическими весами заторможенных состояний $q_\alpha^{(\nu)}$. Благодаря двум типам динамических переменных $q_\alpha^{(\nu)}$ и τ_α , в новой теории ЗМД полнее представлены микроскопические особенности молекулярного движения.

3. При помощи симметризованных времен корреляции τ_α дается связь АКФ с такими важными характеристиками движения, как τ – средним временем между двумя последовательными актами молекулярного движения и p_i – вероятностями молекулярных поворотов, образующих i -тый класс группы симметрии движения. Согласно выражениям (1.3.24), (2.1.5) и (2.1.6) тождественные повороты учитываются в данной теории как равноправные участники стохастического процесса. Они вносят свой вклад во времена корреляции τ_α , и, следовательно, в корреляционные функции $K_m^{(\nu)}(\Omega, t)$ и $K_m^{(\nu)}(t)$. Тем самым, устраняется одна из недоработок прежних теорий ЗМД, в которых считалось, что тождественные повороты молекул не дают вклада в ориентационные АКФ.

4. При помощи динамических весов $q_\alpha^{(\nu)}$ определяется, прежде всего, нормированный динамический вес заторможенных состояний $\langle \alpha, \nu |$, классифицируемых неприводимым представлением Γ_α и его рангом ν . В них заключена информация о позиционной симметрии молекулы. То есть, величина $q_\alpha^{(\nu)}$ является носителем структурной информации, особенно важной при исследованиях фазовых переходов в конденсированных средах. Равенство динамических весов статическим весам трактуется как

присутствие симметрии позиции, по крайней мере, не ниже симметрии движения молекулы, то есть группа симметрии молекулярного движения является гомоморфной группой группы симметрии позиции.

5. Следует отметить существенную простоту формул (2.1.3) и (2.1.4) по сравнению с аналогичными формулами, полученными в рамках абстрактных точечных групп для модели фиксированных угловых скачков [44, 45, 50, 55, 56]. В самом деле, новые АКФ не содержат суммирования по эквивалентным позициям молекулы, которое предписывается в альтернативных теориях. Сумма по эквивалентным позициям не появляется здесь вследствие различия моделей движения: задача молекулярного движения в модели МРУС решалась в пространстве непрерывно распределенных молекулярных ориентаций. В работах [44, 45, 50, 55] аргументы базисов являются фиксированными.

6. Анизотропные свойства АКФ представлены в виде их зависимости от углов установки монокристаллического образца посредством произведения двух множителей $a_{\alpha lm}^{(\nu)}(\varepsilon)$ и $\cos^{2l} \theta$ в формуле (2.3.1). Значения амплитуд симметризованных АКФ зависят от динамических весов $q_{\alpha}^{(\nu)}$, а их временная эволюция – от времен корреляции τ_{α} .

7. Интересными являются результаты сравнения вероятных средних преобразований A_{α} для тензоров различного ранга. Рассматриваемыми величинами определяется, в какой степени тот или иной класс элементов симметрии влияет на время корреляции и, следовательно, на АКФ. Например, в кубических группах повороты C_3 не входят в выражения, определяющие A_{α} для тензоров 1-го ранга (табл. 2.2.3), а повороты U_2 и U_2' гексагональных групп не входят в A_{α} для тензоров 2-го ранга (табл. 2.2.9). Следовательно, в перечисленных случаях преобразования молекулярной физической величины указанные повороты не являются эффективными. Данная особенность вероятных средних преобразований может оказаться

полезной при изучении микроскопических деталей молекулярного движения.

8. В разделе 2.2.1 было отмечено, что АКФ 1-го ранга, симметризованная на группах кубической сингонии, является изотропной и экспоненциальной АКФ с единственным динамическим весом, совпадающим со статическим весом, равным 1. Следовательно, никакими физическими экспериментами нельзя установить искажение локальной кубической симметрии, если наблюдение ведется за тензорными величинами 1-го ранга.

9. Вместе с тем, в соответствии с принципом Неймана [1, 4] наблюдаемая анизотропия для тензоров 2-го ранга является результатом диссимметрии кубической позиции в структуре кристалла. Для неискаженной кубической позиции из формулы (1.1.8) следует, что в случае, если $\nu = 2$, $\chi_{1E} = 2$ и $\chi_{2E} = 3$ (табл. 2.2.1 А и Б), то $q_1 = 0,4$ и $q_2 = 0,6$ и анизотропия амплитуд АКФ не возникает (рис. 2.3.1 и 2.3.2.). При отклонении симметрии позиции от идеальной кубической симметрии ($q_1 \neq 0,4$ и $q_2 \neq 0,6$) предсказывается анизотропия тензорной физической величины 2-го ранга. По знаку отклонения веса q_1 и q_2 от их статических значений $q_1 = 0,4$ и $q_2 = 0,6$ возможно определение типа искажения – тригонального или тетрагонального. Приведем некоторые пояснения последнему утверждению.

Обращаясь к таблице характеров групп О или Т (табл. 2.2.1 А и Б) можно заметить, что элементам симметрии вращения 3-го порядка C_3 соответствуют нулевые характеры в трехмерных представлениях и ненулевые – в двумерных. Вместе с тем, элементам симметрии вращения 2-го порядка C_2 соответствуют нулевые характеры в двумерных представлениях и ненулевые – в трехмерных. Исходя из выражения (2.1.6), определяющего вероятное среднее групповое преобразование, значениям $q_1 > 0,4$ и $q_2 < 0,6$ соответствует случай возрастания вклада преобразования

молекулярной переменной по двумерному НП при одновременном уменьшении этого вклада по трехмерному НП. Усиление влияния поворотов C_3 и ослабление влияния поворотов C_2 (и C_4) на свойства преобразования следует рассматривать как на присутствие тригонального искажения в молекулярном движении кубической симметрии ($q_1 > 0,4$ и $q_2 < 0,6$). Наоборот, уменьшению динамического веса заторможенного состояния, симметризованного по двумерному неприводимому представлению 2-го ранга, q_1 и возрастанию динамического веса заторможенного состояния, симметризованного по трехмерному неприводимому представлению, q_2 по сравнению с их статическими значениями 0,4 и 0,6 соответствует тетрагональное искажение кубической позиции ($q_1 < 0,4$ и $q_2 > 0,6$).

9. "Неудобными" для приложения развитой теории ЗМД являются поликристаллы и жидкости, поскольку АКФ для поликристаллов, определенные формулой (2.1.4), не содержат ориентационных углов ε и θ установки кристалла. Это затрудняет извлечение важной информации о симметрии позиции и деталях молекулярного движения в твердых телах, для которых монокристаллы еще не выращены. Тем не менее, при введении некоторых смягчающих допущений в модели движения, формулы (2.1.4) – (2.1.6) упрощаются, и появляется возможность получения ограниченной информации о ЗМД в поликристаллах и жидкостях.

Так, в предельном переходе к высокой симметрии движения можно предположить, что все отдельные акты молекулярного движения – равновероятные, и искажения симметрии позиции не наблюдается. В таком случае симметрия ЗМД описывается абстрактными группами, динамические веса $q_{\alpha}^{(v)}$ можно рассчитать по формуле (1.1.8), вероятности классов p_i - по формуле $p_i = \sigma_i / \sigma$, и вероятное среднее преобразование A_{α}

согласно выражению (2.1.6) оказывается равным нулю. Следовательно, молекулярное движение описывается одним корреляционным временем, равным среднему времени между двумя последовательными актами молекулярного движения: $\tau_\alpha = \tau$. С учетом условия нормировки для $q_\alpha^{(\nu)}$ (1.1.9) суммирование по α и β в формуле (2.1.3) или суммирование по α в формуле (2.1.4) приводит к одному и тому же результату:

$$K_m^{(\nu)}(t) = \frac{1}{4\pi} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (2.4.1)$$

совпадающему (с некоторыми оговорками) с АКФ (1.1.1) в модели МВД.

Формальное совпадение выражения (2.4.1) с функцией АКФ (1.1.1) для изотропной вращательной диффузии линейных и сферических молекул [10, 18, 19] свидетельствует в пользу справедливости основных положений теории ЗМД, развитой в рамках модели МРУС. Более того, так как в формулах (2.1.4) и (2.4.1) отражены микроскопические свойства движения молекул, не связанные с гидродинамикой сплошных сред, то они могут оказаться более предпочтительными для описания локальных форм тепловых движений малых молекул в изотропных конденсированных средах по сравнению с формулами, полученными в рамках модели МВД.

Таким образом, экспериментальное изучение угловой, температурной или другой зависимости корреляционных функций в монокристаллах позволяет получить на микроскопическом уровне обширную информацию о временных параметрах и симметрии движения, а также о свойствах позиционной симметрии молекул в кристаллах.

Оригинальные материалы данной главы содержатся в работах [41, 88, 90 – 92, 99, 100, 103, 106, 118, 123, 125].

Таблицы 2.2.1 (А – К).

Характеры неприводимых представлений $\chi_{\alpha i}$ и коэффициенты $\psi_{\alpha\beta n}^{(\nu)}$ разложения базисных функций $\Psi_{\alpha\beta}^{(\nu)}(g)$ кристаллографических точечных групп симметрии чистого вращения по единичным сферическим тензорам

$$Y_n^{(\nu)}(g) \text{ 1-го и 2-го ранга: } \Psi_{\alpha\beta}^{(\nu)}(g) = \sum_{n=-\nu}^{\nu} \psi_{\alpha\beta n}^{(\nu)} Y_n^{(\nu)}(g), \quad \nu = 1 \text{ и } 2.$$

Таблица 2.2.1.А. Точечная группа октаэдра О.

Характеры $\chi_{\alpha i}$						Базисы $\psi_{\alpha\beta n}^{(\nu)}$					
$\Gamma_{\alpha} \backslash C_i$	1E	6C ₂	8C ₃	6C ₄	3C ₄ ²	$\beta \backslash n$	-2	-1	0	1	2
						$\nu = 1$					
Γ_4	3 -1 0 1 -1					1	1	0	0		
						2	0	1	0		
						3	0	0	1		
						$\nu = 2$					
Γ_3	2 0 -1 0 2					1	0	0	1	0	0
						2	2 ^{-1/2}	0	0	0	2 ^{-1/2}
Γ_5	3 1 0 -1 -1					1	0	0	0	1	0
						2	-i2 ^{-1/2}	0	0	0	i2 ^{-1/2}
						3	0	1	0	0	0

Таблица 2.2.1.Б. Точечная группа тетраэдра T.

Характеры $\chi_{\alpha i}$					Базисы $\psi_{\alpha\beta n}^{(\nu)}$					
$\Gamma_{\alpha} \backslash C_i$	1E	3C ₂	4C ₃ ¹	4C ₃ ²	$\beta \backslash n$	-2	-1	0	1	2
						$\nu = 1$				
Γ_4'	3 -1 0 0				1	1	0	0		
					2	0	1	0		
					3	0	0	1		
						$\nu = 2$				
Γ_{23}'	2 2 -1 -1				1	0	0	1	0	0
					2	$2^{-1/2}$	0	0	0	$2^{-1/2}$
Γ_4'	3 -1 0 0				1	0	1	0	0	0
					2	$-2^{-1/2}$	0	0	0	$2^{-1/2}$
					3	0	0	0	-1	0

Таблица 2.2.1.В. Точечная группа D₄

Характеры $\chi_{\alpha i}$						Базисы $\psi_{\alpha\beta n}^{(\nu)}$					
$\Gamma_{\alpha} \backslash C_i$	1E	1C ₂	2C ₄	2U ₂	2U ₂ '	$\beta \backslash n$	-2	-1	0	1	2
							v = 1				
Γ_{t2}	1	1	1	-1	-1	1	0	1	0		
Γ_{t5}	2	-2	0	0	0	1	0	0	1		
						2	1	0	0		
							v = 2				
Γ_{t1}	1	1	1	1	1	1	0	0	1	0	0
Γ_{t3}	1	1	-1	1	-1	1	$2^{-1/2}$	0	0	0	$2^{-1/2}$
Γ_{t4}	1	1	-1	-1	1	1	$-i2^{-1/2}$	0	0	0	$i2^{-1/2}$
Γ_{t5}	2	-2	0	0	0	1	0	0	0	-1	0
						2	0	1	0	0	0

Таблица 2.2.1.Г. Точечная группа C_4

Характеры $\chi_{\alpha i}$					Базисы $\psi_{\alpha\beta n}^{(\nu)}$					
$\Gamma_\alpha \backslash C_i$	1E	1C ₂	1C ₄	1C ₄ ³	$\beta \backslash n$	−2	−1	0	1	2
						v = 1				
Γ_{t1}'	1	1	1	−1	1	0	1	0		
Γ_{t34}'	2	−2	0	0	1	0	0	1		
					2	1	0	0		
						v = 2				
Γ_{t1}'	1	1	1	1	1	0	0	1	0	0
Γ_{t2}'	1	1	−1	−1	1	2 ^{−1/2}	0	0	0	2 ^{−1/2}
Γ_{t2}'	1	1	−1	−1	1	−i2 ^{−1/2}	0	0	0	i2 ^{−1/2}
Γ_{t34}'	2	−2	0	0	1	0	0	0	−1	0
					2	0	1	0	0	0

Таблица 2.2.1.Д. Точечная группа D_6

Характеры $\chi_{\alpha i}$							Базисы $\psi_{\alpha\beta n}^{(\nu)}$					
$\Gamma_\alpha \backslash C_i$	1E	1C ₂	2C ₃	2C ₆	3U ₂	3U ₂ '	$\beta \backslash n$	-2	-1	0	1	2
								v = 1				
Γ_{h2}	1	1	1	1	-1	-1	1	0	1	0		
Γ_{h5}	2	-2	-1	1	0	0	1	0	0	1		
							2	1	0	0		
								v = 2				
Γ_{h1}	1	1	1	1	1	1	1	0	0	1	0	0
Γ_{h5}	2	-2	-1	1	0	0	1	0	0	0	1	0
							2	0	-1	0	0	0
Γ_{h6}	2	2	-1	-1	0	0	1	0	0	0	0	1
							2	1	0	0	0	0

Таблица 2.2.1.Е. Точечная группа C_6

Характеры $\chi_{\alpha i}$					Базисы $\psi_{\alpha\beta n}^{(\nu)}$					
$\Gamma_\alpha \backslash C_i$	1E	1C ₂	2C ₃	2C ₆	$\beta \backslash n$	-2	-1	0	1	2
						$\nu = 1$				
Γ_{h1}'	1	1	1	1	1	0	i	0		
Γ_{h56}'	2	-2	-1	1	1 2	0 1	0 0	1 0		
						$\nu = 2$				
Γ_{h1}'	1	1	1	1	1	0	0	1	0	0
Γ_{h34}'	2	2	-1	-1	1 2	0 1	0 0	0 0	0 0	1 0
Γ_{h56}'	2	-2	-1	1	1 2	0 0	0 -1	0 0	1 0	0 0

Таблица 2.2.1.Ж. Точечная группа D_3

Характеры $\chi_{\alpha i}$				Базисы $\psi_{\alpha\beta n}^{(\nu)}$					
$\Gamma_\alpha \backslash C_i$	1E	2C ₃	3U ₂	$\beta \backslash n$	-2	-1	0	1	2
					$\nu = 1$				
Γ_2^T	1	1	-1	1	0	1	0		
Γ_3^T	2	-1	0	1 2	0 1	0 0	1 0		
					$\nu = 2$				
Γ_1^T	1	1	1	1	0	0	1	0	0
$^1\Gamma_3^T$	2	-1	0	1 2	0 0	0 -1	0 0	1 0	0 0
$^2\Gamma_3^T$	2	-1	0	1 2	1 0	0 0	0 0	0 0	0 1

Таблица 2.2.1.3. Точечная группа C_3

Характеры $\chi_{\alpha i}$				Базисы $\psi_{\alpha\beta n}^{(\nu)}$					
$\Gamma_\alpha \backslash C_i$	1E	1^1C_3	1^2C_3	$\beta \backslash n$	-2	-1	0	1	2
					$\nu = 1$				
$\Gamma_1'^T$	1	1	1	1		0	i	0	
$\Gamma_{23}'^T$	2	-1	-1	1		0	0	1	
				2		1	0	0	
					$\nu = 2$				
$\Gamma_1'^T$	1	1	1	1		0	0	1	0
$^1\Gamma_{23}'^T$	2	-1	-1	1		0	0	0	1
				2		0	-1	0	0
$^2\Gamma_{23}'^T$	2	-1	-1	1		1	0	0	0
				2		0	0	0	1

Таблица 2.2.1.И. Точечная группа D_2

Характеры $\chi_{\alpha i}$					Базисы $\psi_{\alpha\beta n}^{(\nu)}$					
$\Gamma_\alpha \backslash C_i$	1E	1^1C_2	1^2C_2	1^3C_2	$\beta \backslash n$	-2	-1	0	1	2
						$\nu = 1$				
Γ_{r2}	1	-1	-1	1	1		$2^{-1/2}$	0	$2^{-1/2}$	
Γ_{r3}	1	1	-1	-1	1		0	1	0	
Γ_{r4}	1	-1	1	-1	1		$i2^{-1/2}$	0	$-i2^{-1/2}$	
						$\nu = 2$				
$^1\Gamma_{r1}$	1	1	1	1	1		0	0	1	0
$^2\Gamma_{r1}$	1	1	1	1	1		$2^{-1/2}$	0	0	$2^{-1/2}$
Γ_{r2}	1	-1	-1	1	1		0	$2^{-1/2}$	0	$-2^{-1/2}$
Γ_{r3}	1	1	-1	-1	1		$-2^{-1/2}$	0	0	$2^{-1/2}$
Γ_{r4}	1	-1	1	-1	1		0	$-i2^{-1/2}$	0	$-i2^{-1/2}$

Таблица 2.2.1.К. Точечная группа C_2

Характеры $\chi_{\alpha i}$			Базисы $\psi_{\alpha\beta n}^{(v)}$					
$\Gamma_\alpha \backslash C_i$	1E	1C ₂	$\beta \backslash n$	-2	-1	0	1	2
				$v = 1$				
$^1\Gamma_{m1}$	1	1	1	0	i	0		
$^1\Gamma_{m2}$	1	-1	1	$2^{-1/2}$	0	$2^{-1/2}$		
$^2\Gamma_{m2}$	1	-1	1	$-i2^{-1/2}$	0	$i2^{-1/2}$		
				$v = 2$				
$^1\Gamma_{m1}$	1	1	1	0	0	1	0	0
$^2\Gamma_{m1}$	1	1	1	$2^{-1/2}$	0	0	0	$2^{-1/2}$
$^3\Gamma_{m1}$	1	1	1	$-i2^{-1/2}$	0	0	0	$i2^{-1/2}$
$^1\Gamma_{m2}$	1	-1	1	0	$2^{-1/2}$	0	$-2^{-1/2}$	0
$^2\Gamma_{m2}$	1	-1	1	0	$i2^{-1/2}$	0	$i2^{-1/2}$	0

Таблица 2.2.2. Нормированные сферические функции $Y_m^{(1)}(\theta, \varphi)$ и матричные элементы Вигнера $D_{mn}^{(1)}(\Omega) \equiv D_{mn}^{(1)}(\varepsilon, \vartheta, \xi)$ 1-го ранга

А. Нормированные сферические функции 1-го ранга

$$Y_0^{(1)}(\theta, \varphi) = \sqrt{3/4\pi} \cos \theta$$

$$Y_{\pm 1}^{(1)}(\theta, \varphi) = \mp i \sqrt{3/8\pi} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$$

Б. Матричные элементы Вигнера 1-го ранга

$$D_{mn}^{(1)}(\Omega) = e^{-im\xi} p_{mn}(\cos \theta) e^{-in\varepsilon}$$

$m \backslash n$	-1	0	1
-1	$(1 + \cos \theta) / 2$	$\sqrt{(1 - \cos^2 \theta) / 2}$	$(1 - \cos \theta) / 2$
0	$-\sqrt{(1 - \cos^2 \theta) / 2}$	$\cos \theta$	$\sqrt{(1 - \cos^2 \theta) / 2}$
1	$(1 - \cos \theta) / 2$	$-\sqrt{(1 - \cos^2 \theta) / 2}$	$(1 + \cos \theta) / 2$

В. Формула перехода между функциями $D_{mn}^{(1)}(\Omega) \equiv D_{mn}^{(1)}(\varepsilon, \theta, \xi)$ и $Y_n^{(1)}(\vartheta, \varepsilon)$:

$$D_{0n}^{(1)}(\xi, \vartheta, \zeta) = \sqrt{(4\pi/3)} Y_n^{(1)}(\vartheta, \xi)$$

Таблица 2.2.3. Классификация неприводимых представлений Γ_α и явные выражения вероятных средних преобразований A_α кристаллографических точечных групп чистого вращения 1-го ранга G.

СИСТЕМА	G	α	Γ_α	$A_\alpha = \chi_{\alpha E}^{-1} \sum_i p_i \chi_i$
КУБИЧЕСКАЯ ТЕТРА- ГОНАЛЬНАЯ	O	1	Γ_4, F_1	$p(E) - p(C_2)/3 + p(C_4)/3 - p(C_4^2)/3$
	T	1	Γ_4', F	$p(E) - p(C_2)/3$
	D ₄	1	Γ_{t5}, E	$p(E) - p(C_2)$
		2	Γ_{t2}, A_2	$p(E) + p(C_2) + p(C_4) - p(U_2) - p(U_2')$
	C ₄	0	Γ_{t1}', A	1
		1	Γ_{t34}', E	$p(E) - p(C_2)$
	D ₆	1	Γ_{h5}, E_1	$p(E) - p(C_2) - p(C_3)/2 + p(C_6)/2$
		2	Γ_{h2}, B	$p(E) + p(C_2) + p(C_3) + p(C_6) - p(U_2) - p(U_2')$
	C ₆	0	Γ_{h1}', A	1
		1	Γ_{h56}', E_1	$p(E) - p(C_2) - p(C_3)/2 + p(C_6)/2$
ГЕКСА- ГОНАЛЬНАЯ	D ₃	1	Γ_3^T, E	$p(E) - p(C_3)/2$
		2	Γ_2^T, A_2	$p(E) + p(C_3) - p(U_2)$
	C ₃	0	Γ_1^{rT}, A	1
		1	Γ_{23}^{rT}, E	$p(E) - p(C_3)/2$
ТРИ- ГОНАЛЬНАЯ	D ₂	1	Γ_{r2}, B_1	$p(E) - p(^1C_2) - p(^2C_2) + p(^3C_2)$
		2	Γ_{r4}, B_3	$p(E) - p(^1C_2) + p(^2C_2) - p(^3C_2)$
		3	Γ_{r3}, B_2	$p(E) + p(^1C_2) - p(^2C_2) - p(^3C_2)$
РОМБИЧЕС- КАЯ	C ₂	0	Γ_{m1}, A	1
		1	$^1\Gamma_{m2}, ^1B$	$p(E) - p(C_2)$
		2	$^2\Gamma_{m2}, ^2B$	$p(E) - p(C_2)$
МОНОКЛИН- НАЯ				

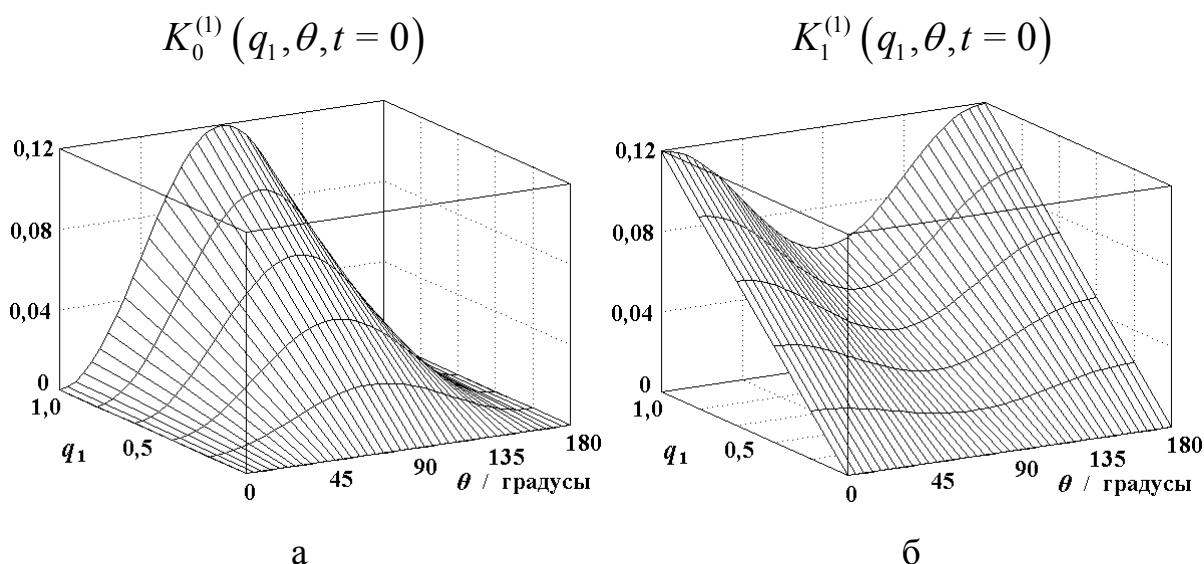


Рис. 2.2.6. Зависимость амплитуд автокорреляционных функций 1-го ранга, симметризованных по точечным группам вращения C_n ($n = 3, 4$ и 6), от значения q_1 – динамического веса заторможенного состояния, соответствующего двумерному неприводимому представлению, и θ – ориентации главной оси симметрии кристалла:

а – $K_0^{(1)}(q_1, \theta, t=0)$ и б – $K_1^{(1)}(q_1, \theta, t=0)$.

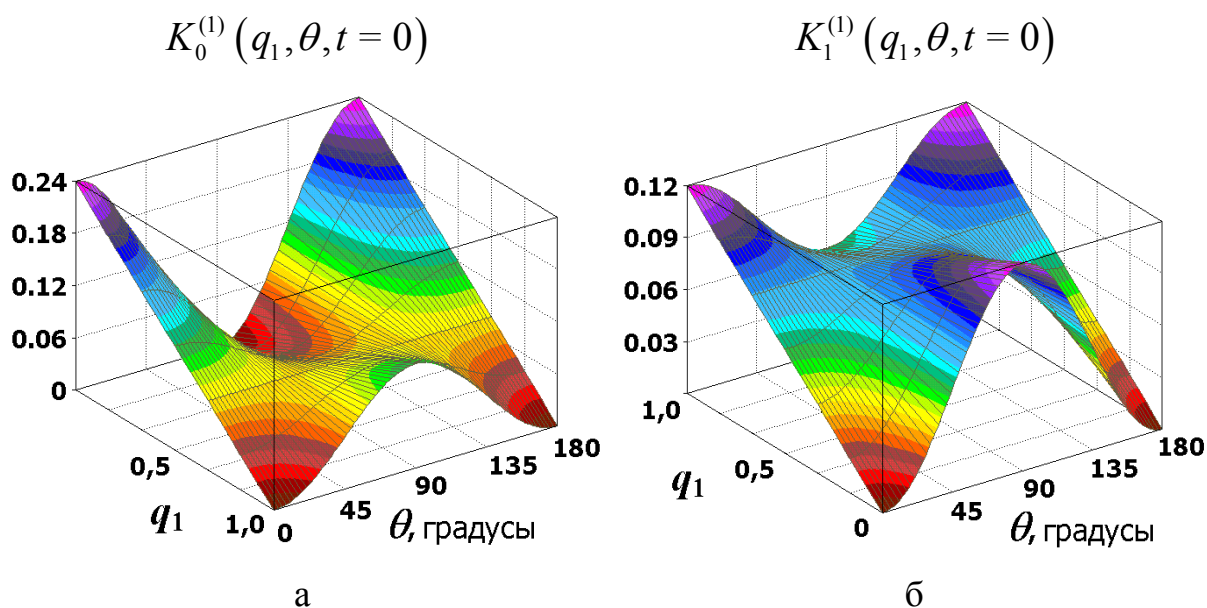


Рис. 2.2.7. Зависимость амплитуд автокорреляционных функций 1-го ранга, симметризованных по точечным группам вращения D_n ($n = 3, 4$ и 6), от значения q_1 – динамического веса заторможенного состояния, соответствующего двумерному неприводимому представлению, и θ – ориентации главной оси симметрии кристалла:

а – $K_0^{(1)}(q_1, \theta, t=0)$ и б – $K_1^{(1)}(q_1, \theta, t=0)$.

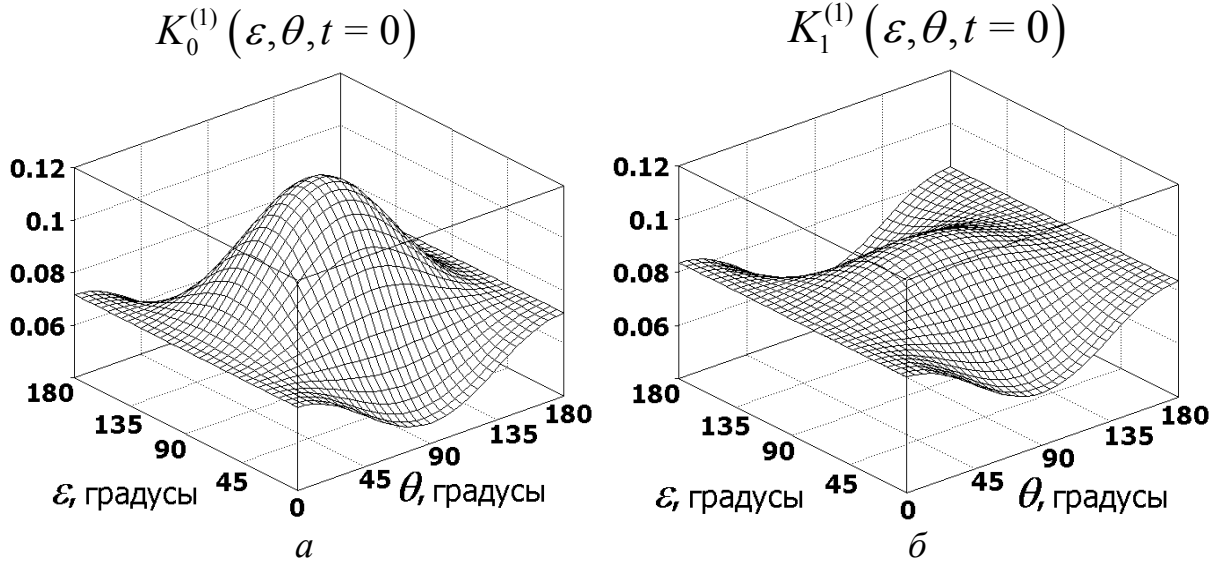


Рис. 2.2.8. Угловая зависимость амплитуд автокорреляционных функций 1-го ранга, симметризованных по точечной группе вращения D_2 , для фиксированных значений динамических весов заторможенных состояний: $q_1 = 0,2$, $q_2 = 0,5$ и $q_3 = 0,3$; θ – ориентация главной оси симметрии и ε – угол чистого вращения кристалла:

a – $K_0^{(1)}(\varepsilon, \theta, t=0)$ и *б* – $K_1^{(1)}(\varepsilon, \theta, t=0)$.

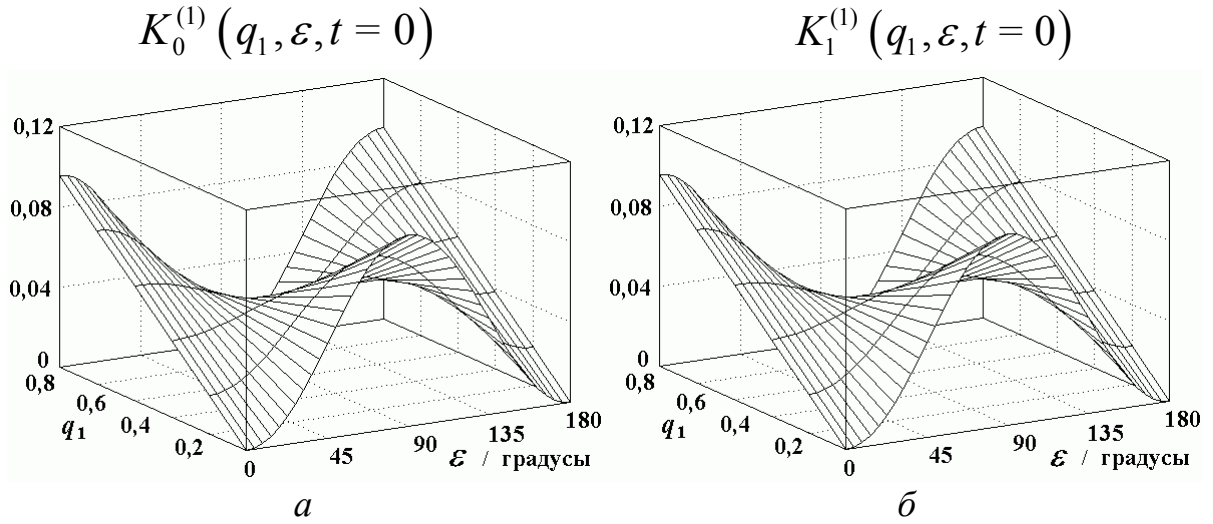


Рис. 2.2.9. Зависимость амплитуд автокорреляционных функций 1-го ранга, симметризованных по точечной группе вращения C_2 , от значения q_1 – динамического веса заторможенного состояния, соответствующего неприводимому представлению 1B , и ε – угла чистого вращения кристалла для $q_0 = 0,2$ и $\theta = \pi/2$:

a – $K_0^{(1)}(q_1, \varepsilon, t=0)$ и *б* – $K_1^{(1)}(q_1, \varepsilon, t=0)$.

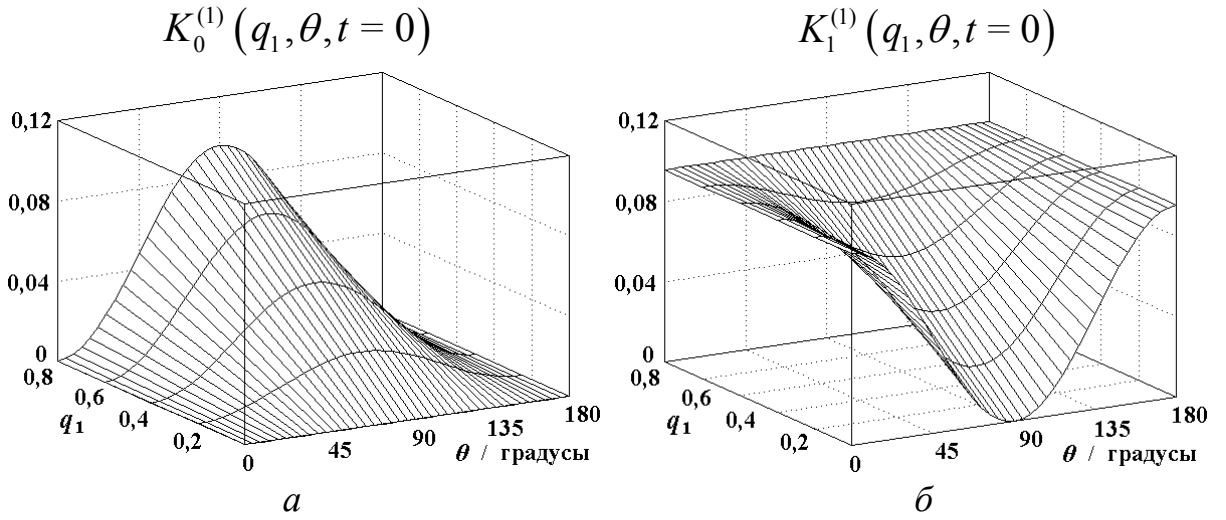


Рис. 2.2.10. Зависимость амплитуд автокорреляционных функций 1-го ранга, симметризованных по точечной группе вращения C_2 , от значения q_1 – динамического веса заторможенного состояния, соответствующего неприводимому представлению 1B , и θ – ориентации главной оси кристалла для $q_0 = 0,2$ и $\varepsilon = 0$:

$$a - K_0^{(1)}(q_1, \theta, t = 0) \text{ и } б - K_1^{(1)}(q_1, \theta, t = 0).$$

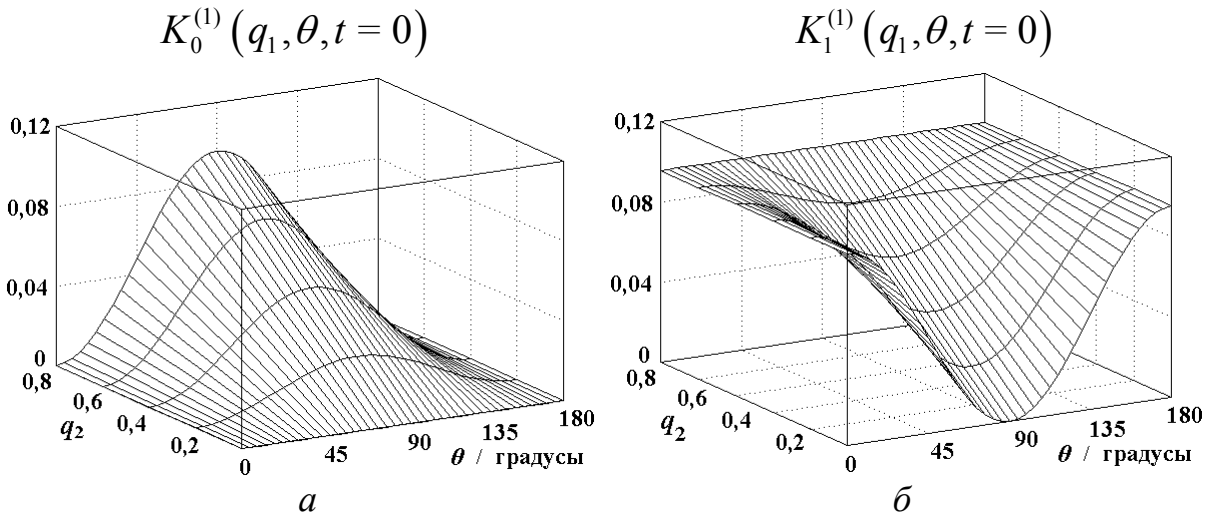


Рис. 2.2.11. Зависимость амплитуд автокорреляционных функций 1-го ранга, симметризованных по точечной группе вращения C_2 , от значения q_2 – динамического веса заторможенного состояния, соответствующего неприводимому представлению 2B , и θ – ориентации главной оси кристалла для $q_0 = 0,2$ и $\varepsilon = \pi/2$:

$$a - K_0^{(1)}(q_2, \theta, t = 0) \text{ и } б - K_1^{(1)}(q_2, \theta, t = 0).$$

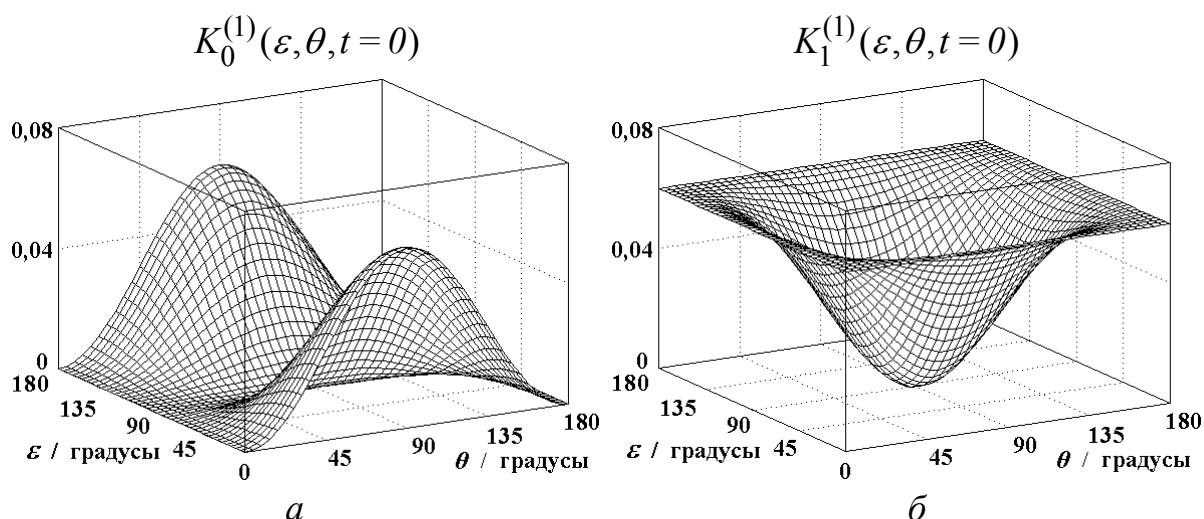


Рис. 2.2.12. Ориентационная зависимость амплитуд автокорреляционных функций 1-го ранга, симметризованных по точечной группе вращения C_2 , для фиксированных значений динамических весов заторможенных состояний: $q_0 = 0,5$, $q_1 = 0,5$ и $q_2 = 0$; θ – ориентация главной оси вращения и ε – угол чистого вращения кристалла:

$$a - K_0^{(1)}(\varepsilon, \theta, t=0) \text{ и } б - K_1^{(1)}(\varepsilon, \theta, t=0).$$

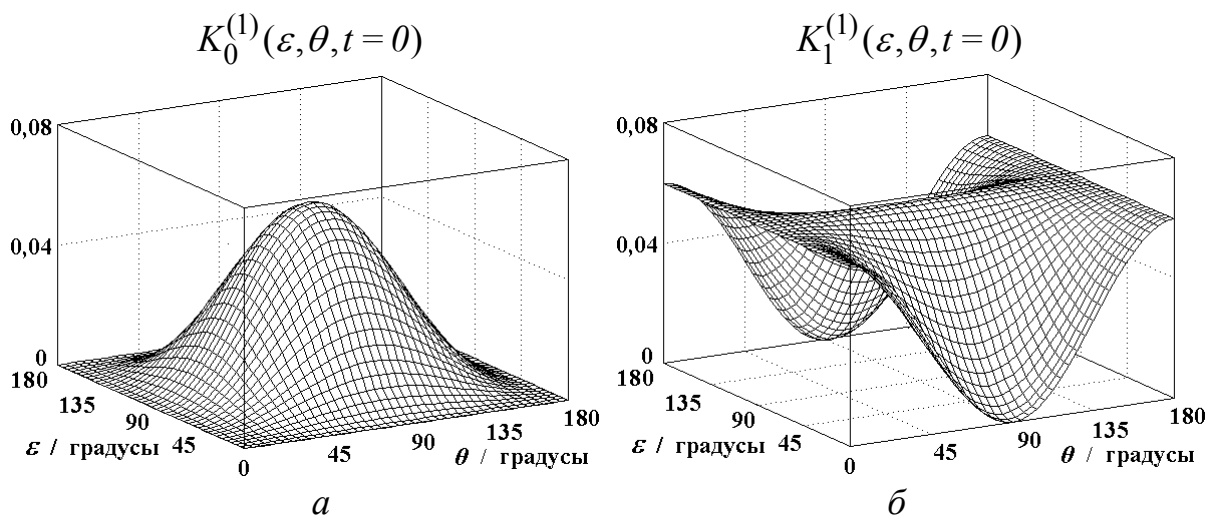


Рис. 2.2.13. Ориентационная зависимость амплитуд автокорреляционных функций 1-го ранга, симметризованных по точечной группе вращения C_2 , для фиксированных значений динамических весов заторможенных состояний: $q_0 = 0,5$, $q_1 = 0$, $q_2 = 0,5$; θ – ориентация главной оси вращения и ε – угол чистого вращения кристалла:

$$a - K_0^{(1)}(\varepsilon, \theta, t=0) \text{ и } б - K_1^{(1)}(\varepsilon, \theta, t=0).$$

Таблица 2.2.4. Нормированные сферические функции и матричные элементы Вигнера 2-го ранга

А. Нормированные сферические функции 2-го ранга $Y_m^{(2)}(\theta, \varphi)$:

$$Y_0^{(2)}(\theta, \varphi) = \sqrt{5/16\pi} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$Y_{\pm 1}^{(2)}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{15/8\pi} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_{\pm 2}^{(2)}(\theta, \varphi) = \sqrt{15/32\pi} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}$$

Б. Матричные элементы Вигнера 2-го ранга $D_{mn}^{(2)}(\Omega) \equiv D_{mn}^{(2)}(\varepsilon, \theta, \xi)$: $D_{mn}^{(2)}(\Omega) = e^{-im\xi} p_{mn}(\cos \theta) e^{-in\varepsilon}$

$m \backslash n$	-2	-1	0	1	2
-2	$(\cos \theta + 1)^2/4$	$i \sin \theta (\cos \theta + 1)/2$	$-(1 - \cos^2 \theta) \sqrt{(3/8)}$	$i \sin \theta (\cos \theta - 1)/2$	$(\cos \theta - 1)^2/4$
-1	$i \sin \theta (\cos \theta + 1)/2$	$(2 \cos^2 \theta + \cos \theta - 1)/2$	$i \sin \theta \cos \theta \sqrt{(3/2)}$	$(2 \cos^2 \theta - \cos \theta - 1)/2$	$i \sin \theta (\cos \theta - 1)/2$
0	$-(1 - \cos^2 \theta) \sqrt{(3/8)}$	$i \sin \theta \cos \theta \sqrt{(3/2)}$	$(3 \cos^2 \theta - 1)/2$	$i \sin \theta \cos \theta \sqrt{(3/2)}$	$-(1 - \cos^2 \theta) \sqrt{(3/8)}$
1	$i \sin \theta (\cos \theta - 1)/2$	$(2 \cos^2 \theta - \cos \theta - 1)/2$	$i \sin \theta \cos \theta \sqrt{(3/2)}$	$(2 \cos^2 \theta + \cos \theta - 1)/2$	$i \sin \theta (\cos \theta + 1)/2$
2	$(\cos \theta - 1)^2/4$	$i \sin \theta (\cos \theta - 1)/2$	$-(1 - \cos^2 \theta) \sqrt{(3/8)}$	$i \sin \theta (\cos \theta + 1)/2$	$(\cos \theta + 1)^2/4$

В. Формула перехода между функциями $D_{0n}^{(2)}(\varepsilon, \theta, \xi)$ и $Y_n^{(2)}(\theta, \varepsilon)$: $D_{0n}^{(2)}(\varepsilon, \theta, \xi) = \sqrt{(4\pi/5)} Y_n^{(2)}(\theta, \varepsilon)$

Таблица 2.2.5. Значения коэффициентов $a_{\alpha lm}^{(\nu)}(\varepsilon)$, определяющих явный вид АКФ 1-го ранга ($\nu = 1$), симметризованных по кристаллографическим точечным группам чистого вращения.

ТОЧЕЧНЫЕ ГРУППЫ	α	1		2		3	
	$m \backslash l$	0	1	0	1	0	1
O, T	0	1 / 3					
	1	1 / 3					
C ₃ , C ₄ , C ₆	0	1 / 2	-1 / 2				
	1	1 / 4	1 / 4				
D ₃ , D ₄ , D ₆	0	1 / 2	-1 / 2	0	1		
	1	1 / 4	1 / 4	1 / 2	-1 / 2		
C ₂	0	(cos ² ε) / 2	-(cos ² ε) / 2	(sin ² ε) / 2	-(sin ² ε) / 2		
	1	(cos ² ε) / 2	(sin ² ε) / 2	(sin ² ε) / 2	(cos ² ε) / 2		
D ₂	0	(cos ² ε) / 2	-(cos ² ε) / 2	(sin ² ε) / 2	-(sin ² ε) / 2	0	1
	1	(cos ² ε) / 2	(sin ² ε) / 2	(sin ² ε) / 2	(cos ² ε) / 2	1 / 2	-1 / 2

Таблица 2.2.6. Значения коэффициентов $a_{\alpha lm}^{(\nu)}(\varepsilon)$, определяющих явный вид АКФ 2-го ранга ($\nu = 2$), симметризованных по точечным группам кубической, гексагональной и тригональной кристаллографических систем.

СИСТЕМА			$\alpha = 1$			$\alpha = 2$		
	ε	$\begin{matrix} l \\ m \end{matrix}$	0	1	2	0	1	2
КУБИЧЕСКАЯ		0	$(1/8)(1+3\cos^2 2\varepsilon)$	$-(3/4)(1+\cos^2 2\varepsilon)$	$(3/8)(3+\cos^2 2\varepsilon)$	$(1/4)(1-\cos^2 2\varepsilon)$	$(1/2)(1+\cos^2 2\varepsilon)$	$-(1/4)(3+\cos^2 2\varepsilon)$
		1	$(1/4)(1-\cos^2 2\varepsilon)$	$(1/2)(1+\cos^2 2\varepsilon)$	$-(1/4)(3+\cos^2 2\varepsilon)$	$(1/6)(1+\cos^2 2\varepsilon)$	$-(1/3)(1+\cos^2 2\varepsilon)$	$(1/6)(3+\cos^2 2\varepsilon)$
		2	$(1/16)(3+\cos^2 2\varepsilon)$	$-(1/8)(1+\cos^2 2\varepsilon)$	$(1/16)(3+\cos^2 2\varepsilon)$	$(1/24)(5-\cos^2 2\varepsilon)$	$(1/12)(1+\cos^2 2\varepsilon)$	$-(1/24)(3+\cos^2 2\varepsilon)$
	0	0	1/2	-3/2	3/2	0	1	-1
		1	0	1	-1	1/3	-2/3	2/3
		2	1/4	-1/4	1/4	1/6	1/6	-1/6
	$\pi/4$	0	1/8	-3/4	9/8	1/4	1/2	-3/4
		1	1/4	1/2	-3/4	1/6	-1/3	1/2
		2	3/16	-1/8	3/16	5/24	1/12	-1/8
ГЕКСАГОНАЛЬНАЯ и ТРИГОНАЛЬНАЯ		0	3/8	-3/4	3/8	0	3/2	-3/2
		1	1/4	0	-1/4	1/4	-3/4	1
		2	1/16	3/8	1/16	1/4	0	-1/4

Таблица 2.2.7. Значения коэффициентов $a_{\alpha lm}^{(\nu)}(\varepsilon)$, определяющих явный вид АКФ 2-го ранга ($\nu = 2$), симметризованных по точечным группам тетрагональной кристаллографической системы.

	$m \backslash l$	0	1	2	0	1	2	0	1	2
ε		$\alpha = 1$			$\alpha = 2$			$\alpha = 3$		
ε	0	$(3/4)\cos^2 2\varepsilon$	$-(3/2)\cos^2 2\varepsilon$	$(3/4)\cos^2 2\varepsilon$	$(3/4)\sin^2 2\varepsilon$	$-(3/2)\sin^2 2\varepsilon$	$(3/4)\sin^2 2\varepsilon$	0	3/2	-3/2
	1	$(1/2)\sin^2 2\varepsilon$	$(1/2)\cos 4\varepsilon$	$-(1/2)\cos^2 2\varepsilon$	$(1/2)\cos^2 2\varepsilon$	$-(1/2)\cos 4\varepsilon$	$-(1/2)\sin^2 2\varepsilon$	1/4	-3/4	1
	2	$(1/8)\cos^2 2\varepsilon$	$(1/4)(1+\sin^2 2\varepsilon)$	$(1/8)\cos^2 2\varepsilon$	$(1/8)\sin^2 2\varepsilon$	$(1/4)(1+\cos^2 2\varepsilon)$	$(1/8)\sin^2 2\varepsilon$	1/4	0	-1/4
0	0	3/4	-3/2	3/4	0	0	0	0	3/2	-3/2
	1	0	1/2	-1/2	1/2	-1/2	0	1/4	-3/4	1
	2	1/8	1/4	1/8	0	1/2	0	1/4	0	-1/4
$\pi / 4$	0	0	0	0	3/4	-3/2	3/4	0	3/2	-3/2
	1	1/2	-1/2	0	0	1/2	-1/2	1/4	-3/4	1
	2	0	1/2	0	1/8	1/4	1/8	1/4	0	-1/4

Таблица 2.2.8. Значения коэффициентов $a_{\alpha lm}^{(\nu)}(\varepsilon)$, определяющих явный вид АКФ 2-го ранга ($\nu = 2$), симметризованных по точечным группам ромбической ($\alpha = 1, 2, 3$) и моноклинной ($\alpha = 1, 2$) кристаллографических систем.

	m \ l	0	1	2	0	1	2	0	1	2
ε		$\alpha = 1$			$\alpha = 2$			$\alpha = 3$		
ε	0	0	$3\sin^2\varepsilon$	$-3\sin^2\varepsilon$	0	$3\cos^2\varepsilon$	$-3\cos^2\varepsilon$	$(3/4)\sin^2 2\varepsilon$	$-(3/2)\sin^2 2\varepsilon$	$(3/4)\sin^2 2\varepsilon$
	1	$(1/2)\sin^2\varepsilon$	$(1/2)(1-5\sin^2\varepsilon)$	$2\sin^2\varepsilon$	$(1/2)\cos^2\varepsilon$	$(1/2)(1-5\cos^2\varepsilon)$	$2\cos^2\varepsilon$	$(1/2)\cos^2 2\varepsilon$	$-(1/2)\cos 4\varepsilon$	$-(1/2)\sin^2 2\varepsilon$
	2	$(1/2)\cos^2\varepsilon$	$-(1/2)\cos 2\varepsilon$	$-(1/2)\sin^2\varepsilon$	$(1/2)\sin^2\varepsilon$	$(1/2)\cos 2\varepsilon$	$-(1/2)\cos^2\varepsilon$	$(1/8)\cos^2 2\varepsilon$	$(1/4)(1+\cos^2 2\varepsilon)$	$(1/8)\cos^2 2\varepsilon$
0	0	0	0	0	0	3	-3	0	0	0
	1	0	1/2	0	1/2	-2	2	1/2	-1/2	0
	2	1/2	-1/2	0	0	1/2	-1/2	1/8	1/2	1/8
$\pi / 4$	0	0	3/2	-3/2	0	3/2	-3/2	3/4	-3/2	3/4
	1	1/4	-3/4	1	1/4	-3/4	1	0	1/2	-1/2
	2	1/4	0	-1/4	1/4	0	-1/4	0	1/4	0
$\pi / 2$	0	0	3	-3	0	0	0	0	0	0
	1	1/2	-2	2	0	1/2	0	1/2	-1/2	0
	2	0	1/2	-1/2	1/2	-1/2	0	1/8	1/2	1/8

Таблица 2.2.9. Классификация неприводимых представлений Γ_α и явные выражения вероятных средних преобразований A_α кристаллографических точечных групп чистого вращения 2-го ранга.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СИСТЕМА	G	Γ_α	α	$A_\alpha = \chi_{\alpha E}^{-1} \sum_i p_i \chi_i$
КУБИЧЕСКАЯ	O	Γ_3, E	1	$p(E) - p(C_3)/2 + p(C_4^2)$
		Γ_5, F_2	2	$p(E) + p(C_2)/3 - p(C_4)/3 - p(C_4^2)/3$
	T	Γ_{23}', E	1	$p(E) + p(C_2) - p(C_3)/2$
		Γ_4', F	2	$p(E) - p(C_2)/3$
ТЕТРАГОНАЛЬНАЯ	D ₄	Γ_{t1}, A_1	0	1
		Γ_{t3}, B_1	1	$p(E) + p(C_2) - p(C_4) + p(U_2) - p(U_2')$
		Γ_{t4}, B_2	2	$p(E) + p(C_2) - p(C_4) - p(U_2) + p(U_2')$
		Γ_{t5}, E	3	$p(E) - p(C_2)$
	C ₄	Γ_{t1}', A	0	1
		${}^1\Gamma_{t2}', {}^1B$	1	$p(E) + p(C_2) - p(C_4) - p(C_4^3)$
		${}^2\Gamma_{t2}', {}^2B$	2	$p(E) + p(C_2) - p(C_4) - p(C_4^3)$
		Γ_{t34}', E	3	$p(E) - p(C_2)$
ГЕКСАГОНАЛЬНАЯ	D ₆	Γ_{h1}, A	0	1
		Γ_{h5}, E_1	1	$p(E) - p(C_2) - p(C_3)/2 + p(C_6)/2$
		Γ_{h6}, E_2	2	$p(E) + p(C_2) - p(C_3)/2 - p(C_6)/2$
	C ₆	Γ_{h1}', A	0	1
		Γ_{h34}', E_1	1	$p(E) - p(C_2) - p(C_3)/2 + p(C_6)/2$
		Γ_{h56}', E_2	2	$p(E) + p(C_2) - p(C_3)/2 - p(C_6)/2$
ТРИГОНАЛЬНАЯ	D ₃	Γ_1^T, A	0	1
		${}^1\Gamma_3^T, {}^1E$	1	$p(E) - p(C_3)/2$
		${}^2\Gamma_3^T, {}^2E$	2	$p(E) - p(C_3)/2$
	C ₃	$\Gamma_1'^T, A$	0	1
		${}^1\Gamma_2'^T, {}^1E$	1	$p(E) - p(C_3)/2$
		${}^2\Gamma_2'^T, {}^2E$	2	$p(E) - p(C_3)/2$
РОМБИЧЕСКАЯ	D ₂	$2\Gamma_{r1}, 2A$	0	1
		Γ_{r2}, B_1	1	$p(E) - p({}^1C_2) - p({}^2C_2) + p({}^3C_2)$
		Γ_{r4}, B_2	2	$p(E) - p({}^1C_2) + p({}^2C_2) - p({}^3C_2)$
		Γ_{r3}, B_3	3	$p(E) + p({}^1C_2) - p({}^2C_2) - p({}^3C_2)$
МОНОКЛИННАЯ	C ₂	$3\Gamma_{m1}, 3A$	0	1
		${}^1\Gamma_{m2}, {}^1B$	1	$p(E) - p(C_2)$
		${}^2\Gamma_{m2}, {}^2B$	2	$p(E) - p(C_2)$

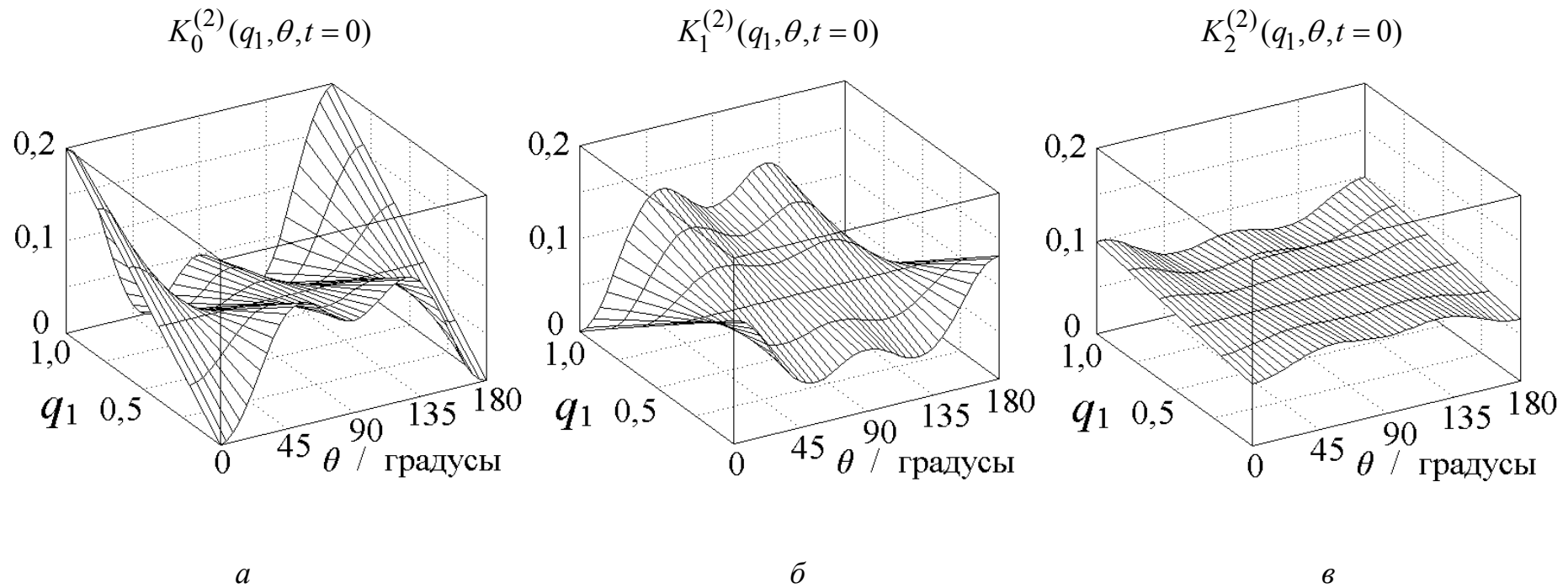


Рис. 2.3.1. Зависимость амплитуд автокорреляционных функций 2-го ранга от значения динамического веса заторможенного состояния, симметризованного по двумерному неприводимому представлению точечных групп кубической сингонии, q_1 и ориентации главной оси симметрии кристалла θ для угла чистого вращения $\varepsilon = \pi/4$:

$a - K_0^{(2)}(q_1, \theta, t=0)$, $б - K_1^{(2)}(q_1, \theta, t=0)$ и $в - K_2^{(2)}(q_1, \theta, t=0)$.

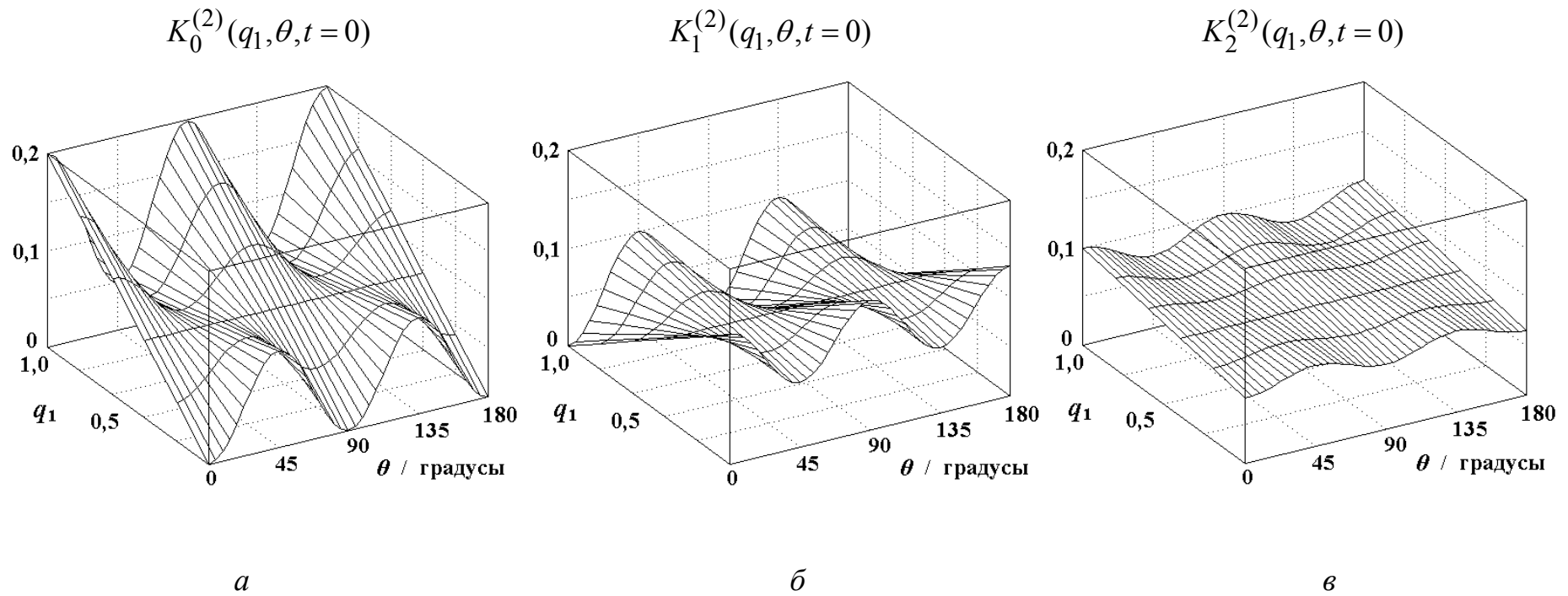


Рис. 2.3.2. Зависимость амплитуд автокорреляционных функций 2-го ранга, от значения динамического веса заторможенного состояния, симметризованного по двумерному неприводимому представлению точечных групп кубической сингонии, q_1 и ориентации главной оси симметрии кристалла θ для угла чистого вращения $\varepsilon = 0$:

$a - K_0^{(2)}(q_1, \theta, t=0)$, $б - K_1^{(2)}(q_1, \theta, t=0)$ и $в - K_2^{(2)}(q_1, \theta, t=0)$.

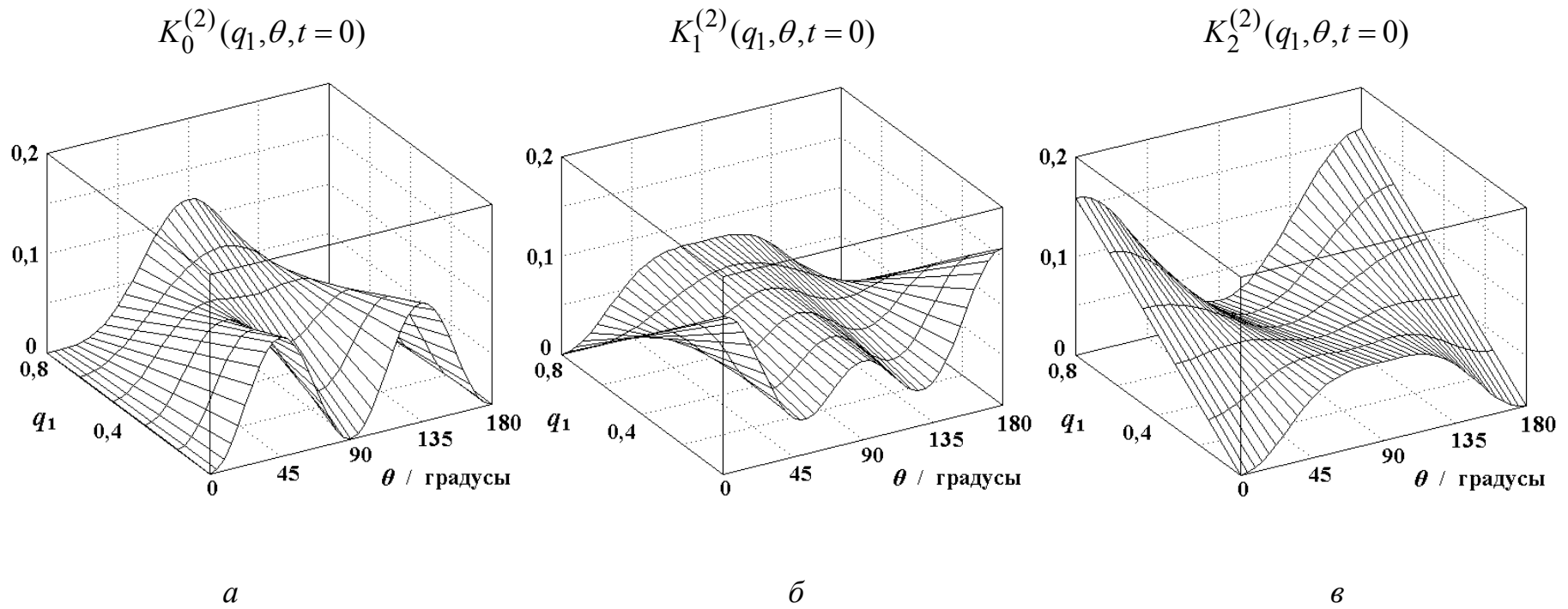


Рис. 2.3.3. Зависимость амплитуд автокорреляционных функций 2-го ранга, от значения динамического веса заторможенного состояния, симметризованного по двумерному неприводимому представлению точечных групп гексагональной и тригональной сингонии, q_1 и ориентации главной оси симметрии кристалла θ для значения $q_0 = 0$: $a - K_0^{(2)}(q_1, \theta, t=0)$, $б - K_1^{(2)}(q_1, \theta, t=0)$ и $в - K_2^{(2)}(q_1, \theta, t=0)$.

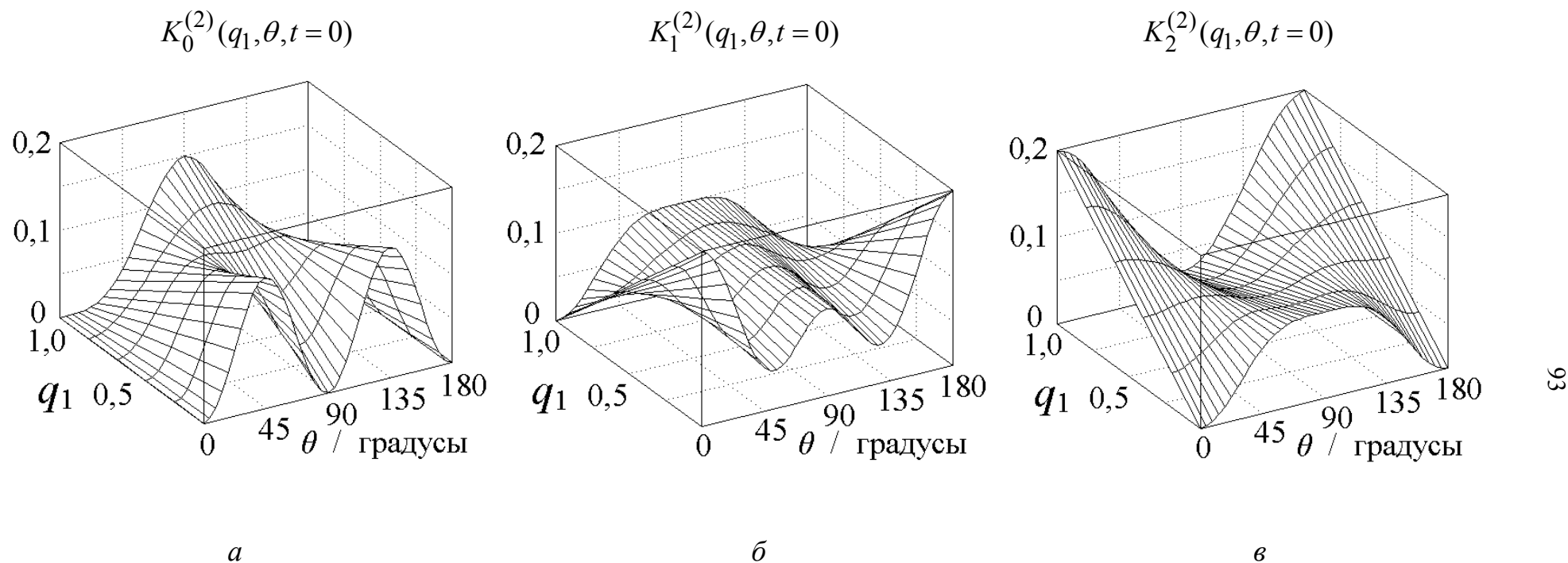


Рис. 2.3.4. Зависимость амплитуд автокорреляционных функций 2-го ранга, от значения динамического веса заторможенного состояния, симметризованного по двумерному неприводимому представлению точечных групп гексагональной и тригональной сингонии, q_1 и ориентации главной оси симметрии кристалла θ для значения $q_0=0$:

$a - K_0^{(2)}(q_1, \theta, t=0)$, $b - K_1^{(2)}(q_1, \theta, t=0)$ и $c - K_2^{(2)}(q_1, \theta, t=0)$.

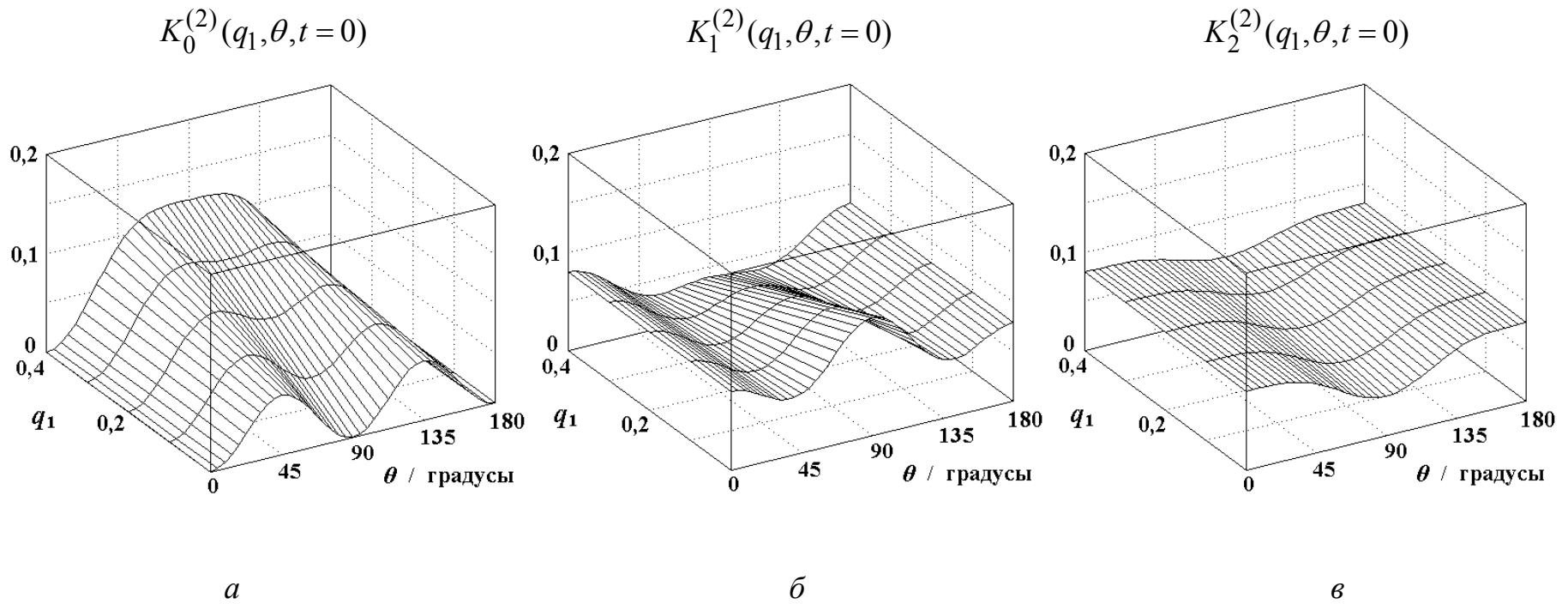


Рис. 2.3.5. Зависимость амплитуд автокорреляционных функций 2-го ранга, от значения динамического веса заторможенного состояния, симметризованного по одномерному неприводимому представлению точечных групп тетрагональной сингонии, q_1 и ориентации главной оси симметрии кристалла θ для значений угла чистого вращения $\varepsilon = 0$ и динамических весов $q_0 = 0,2$, $q_2 = 0,4$ - q_1 и $q_3 = 0,4$:

$a - K_0^{(2)}(q_1, \theta, t=0)$, $б - K_1^{(2)}(q_1, \theta, t=0)$ и $в - K_2^{(2)}(q_1, \theta, t=0)$.

ГЛАВА 3. ФОРМА СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ И ОПТИЧЕСКОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

3.1. Частотный спектр диэлектрической проницаемости

Диэлектрическая спектроскопия относится к одним из эффективных физических методов исследования молекулярных движений в конденсированных средах [10 – 12, 157]. Свойства диэлектриков на переменном токе удобно рассматривать, пользуясь понятием комплексной диэлектрической проницаемости ε^* :

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon'', \quad (3.1.1)$$

где ε' и ε'' действительная и мнимая части ε^* . Диэлектрические свойства конденсированных веществ зависят от состава вещества, строения его молекул, агрегатного состояния, температуры и давления. Для кристаллов проницаемости ε' и ε'' зависят также от ориентации кристалла по отношению к направлению напряженности внешнего электрического поля. Теоретические и экспериментальные аспекты современной диэлектрической спектроскопии связаны с исследованием комплексной проницаемости ε^* как функции частоты внешнего электрического поля, температуры и давления [3, 10 – 12, 157, 158].

Заторможенное молекулярное движение приводит к случайному изменению ориентации постоянного и индуцированного дипольного момента молекулы. Вследствие малой инерционности индуцированные моменты дают заметный вклад в проницаемость ε^* на частотах инфракрасного диапазона электромагнитных волн. В низкочастотной области поляризация полярного диэлектрика определяется, в основном,

ориентационной поляризуемостью полярных молекул, происходящей по релаксационному механизму.

Со времен Дебая для вычисления ε^* успешно привлекаются зависящие от времени угловые автокорреляционные функции (АКФ) векторов постоянного электрического дипольного момента молекул. В рамках механизма релаксационной поляризации для комплексной диэлектрической проницаемости полярного диэлектрика независимо от модели случайного движения молекул справедливо следующее выражение [12, 158]:

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = 1 - i\omega \int_0^\infty \Phi(t) \exp(-i\omega t) dt, \quad (3.1.2)$$

где ε_0 и ε_∞ – статическая проницаемость и проницаемость на частотах, значительно превышающих диапазон частот заторможенных молекулярных движений, $\Phi(t)$ – нормированная угловая АКФ макроскопической поляризации. В приближении невзаимодействующих диполей $\Phi(t)$ – одночастичная АКФ косинуса полярного угла θ , составленного между направлениями векторов дипольного момента и напряженности внешнего переменного электрического поля. В терминах сферических тензоров с точностью до множителя 4π функция $\Phi(t)$ является нулевым компонентом АКФ единичного сферического тензора 1-го ранга $K_0^{(1)}(t)$:

$$\Phi(t) = \frac{\langle \cos \vartheta_0 \cos \vartheta \rangle}{\langle (\cos \vartheta_0)^2 \rangle} = \frac{\langle Y_0^{(1)}(\vartheta_0, \varphi_0) Y_0^{*(1)}(\vartheta, \varphi) \rangle}{\langle |Y_0^{(1)}(\vartheta_0, \varphi_0)|^2 \rangle} = 4\pi K_0^{(1)}(t). \quad (3.1.3)$$

С учетом этого соотношения основное выражение (3.1.2) принимает вид:

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = 1 - 4\pi i \omega \int_0^\infty K_0^{(1)}(t) \exp(-i\omega t) dt. \quad (3.1.4)$$

Таким образом, комплексная диэлектрическая проницаемость ε^* при известных значениях ε_0 и ε_∞ функционально зависит от автокорреляционной функции, которая для кристаллов определяется полученными в главе 2 выражениями (2.1.4) и (2.3.1). После подстановки (2.3.1) в (3.1.4) и выполнения несложных преобразований, получаем аналитические выражения, позволяющие вычислять действительную η' и мнимую η'' составляющие релаксационной части нормированной комплексной проницаемости ε^* как функцию частоты и ориентации в монокристаллических образцах:

$$\eta'(\varepsilon, \theta, \omega) = \frac{\varepsilon'(\varepsilon, \theta, \omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = 1 - 3 \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{l=0}^1 q_\alpha^{(1)} a_{\alpha l 0}(\varepsilon) \cos^{2l} \theta \frac{\omega^2}{\omega^2 + \omega_\alpha^2} \quad (3.1.5)$$

и

$$\eta''(\varepsilon, \theta, \omega) = \frac{\varepsilon''(\varepsilon, \theta, \omega)}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = 3 \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{l=0}^1 q_\alpha^{(1)} a_{\alpha l 0}(\varepsilon) \cos^{2l} \theta \frac{\omega \omega_\alpha}{\omega^2 + \omega_\alpha^2}, \quad (3.1.6)$$

где ω_α – средняя частота корреляции ЗМД, симметризованная по неприводимому представлению Γ_α точечной группы симметрии молекулярного движения. Соотношение $\omega_\alpha = 1/\tau_\alpha$ связывает частоту ω_α с симметризованным временем корреляции τ_α , определенным выражениями (1.3.21) или (2.1.5) – (2.1.7). Описание других величин также дано в предшествующих главах.

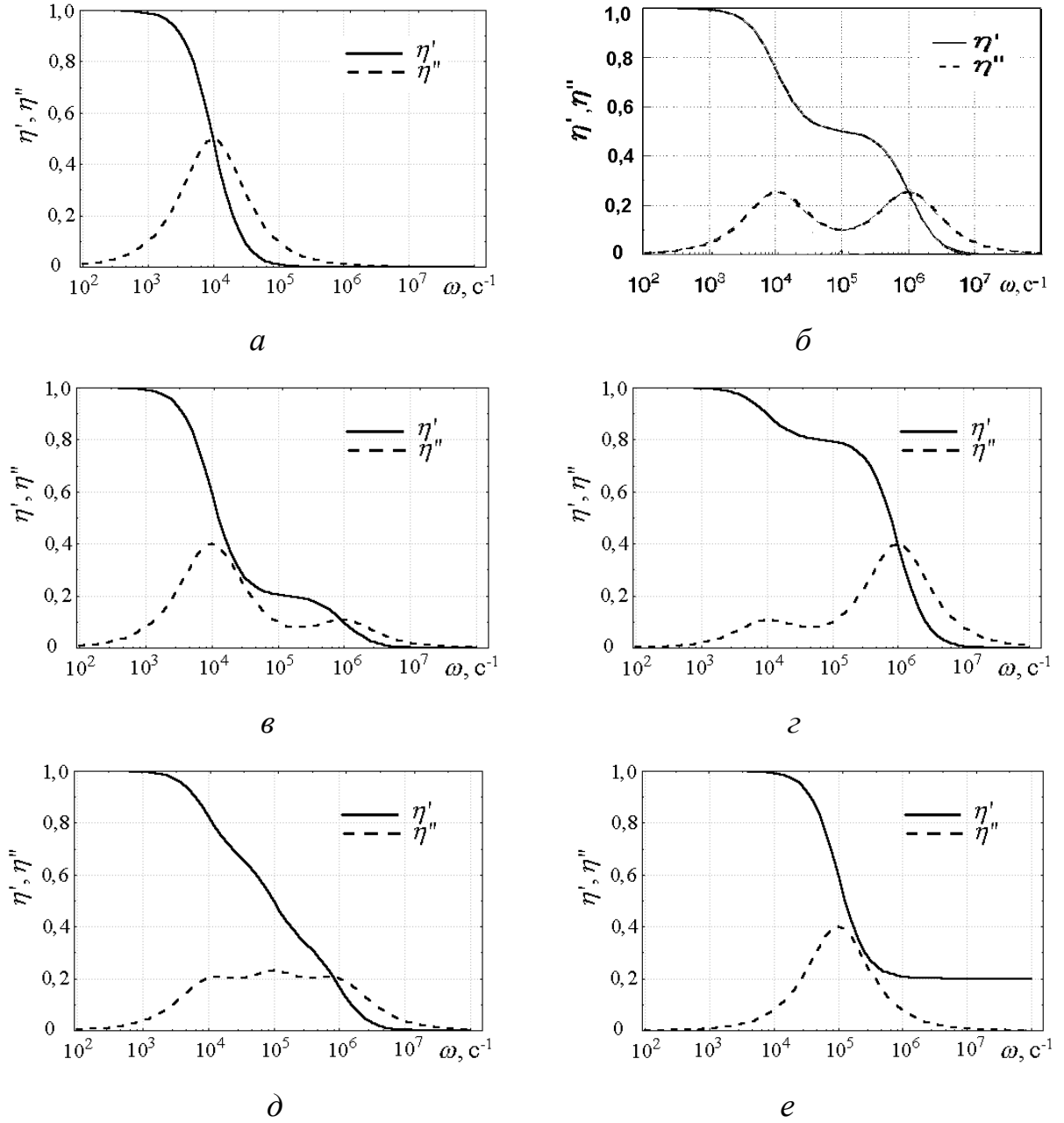


Рис. 3.1.1. Теоретические частотные зависимости диэлектрических характеристик $\eta'(\omega) = \frac{\varepsilon'_\omega(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}$ и $\eta''(\omega) = \frac{\varepsilon''_\omega(\omega)}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}$ для различных групп

симметрии заторможенного молекулярного движения при релаксационном механизме поляризации в поликристаллах. Параметры графиков соответствуют:

- а) одной из кубических групп для $\omega_1 = 10^4 \text{ c}^{-1}$,
- б) группе D_n ($n = 3, 4, 6, q_1 = q_2 = 0,5, \omega_1 = 10^4 \text{ c}^{-1}$ и $\omega_2 = 10^6 \text{ c}^{-1}$),
- в) группе D_n ($n = 3, 4, 6, q_1 = 0,8, q_2 = 0,2, \omega_1 = 10^4 \text{ c}^{-1}$ и $\omega_2 = 10^6 \text{ c}^{-1}$),
- г) группе D_n ($n = 3, 4, 6, q_1 = 0,2, q_2 = 0,8, \omega_1 = 10^4 \text{ c}^{-1}$ и $\omega_2 = 10^6 \text{ c}^{-1}$),
- д) группе D_2 ($q_1 = q_2 = q_3 = 1/3, \omega_1 = 10^4 \text{ c}^{-1}, \omega_2 = 10^5 \text{ c}^{-1}$ и $\omega_3 = 10^6 \text{ c}^{-1}$),
- е) группе C_n ($n = 2, 3, 4, 6, q_0 = 0,2, q_1 = 0,8$ и $\omega_1 = 10^5 \text{ c}^{-1}$).

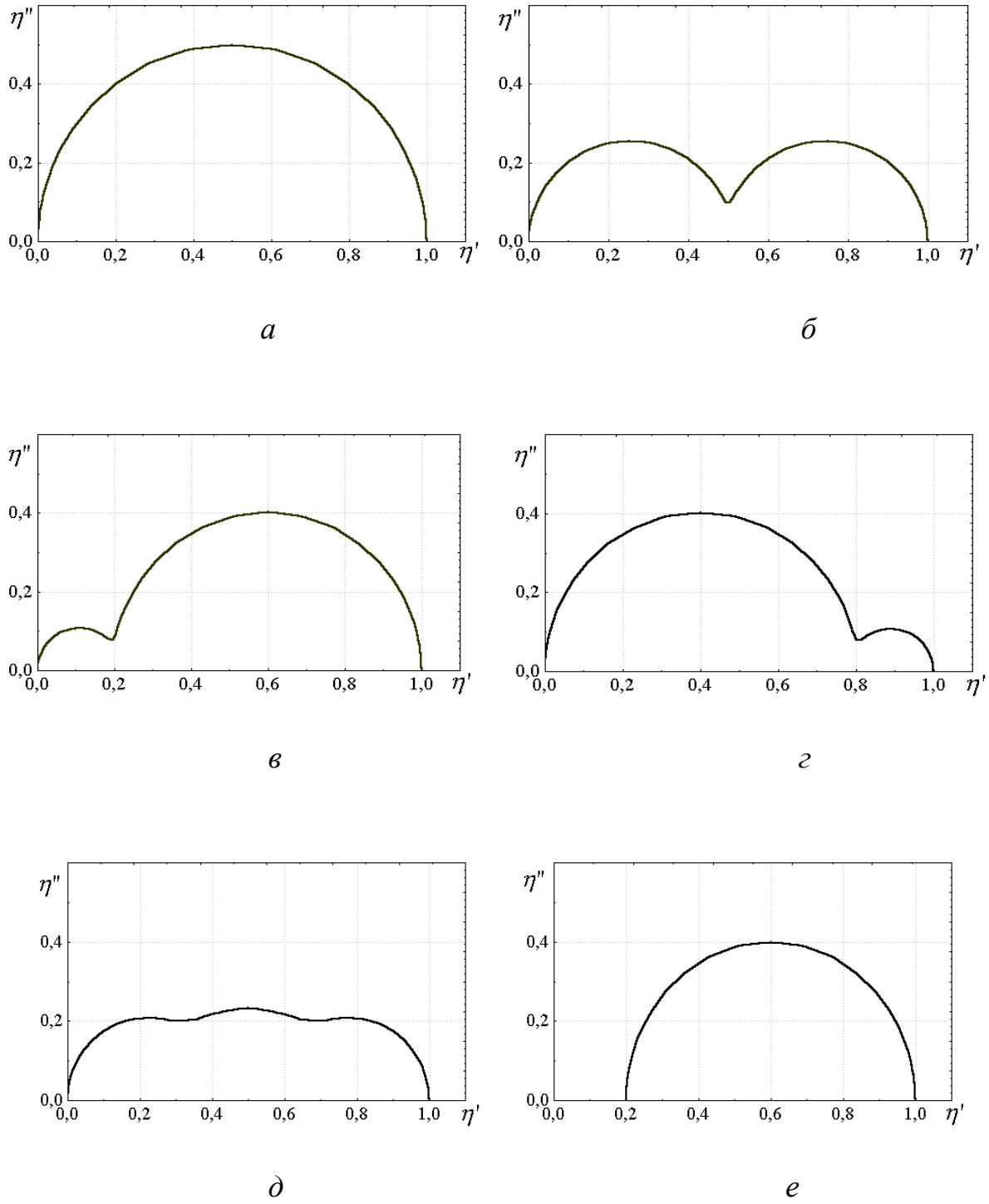


Рис. 3.1.2. Диаграммы Коула-Коула $\eta' = f(\eta')$, соответствующие частотным зависимостям диэлектрических проницаемостей $\eta'(\omega) = \frac{\varepsilon'_\omega(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}$ и

$\eta''(\omega) = \frac{\varepsilon''_\omega(\omega)}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}$, изображенным на рис. 3.1.1.

Для поликристаллов выражения (3.1.5) и (3.1.6) упрощаются к виду:

$$\eta'(\omega) = \frac{\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = 1 - \sum_{\alpha=1}^3 q_\alpha^{(1)} \frac{\omega^2}{\omega^2 + \omega_\alpha^2} \quad (3.1.7)$$

и

$$\eta''(\omega) = \frac{\varepsilon''(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \sum_{\alpha=1}^3 q_\alpha^{(1)} \frac{\omega \omega_\alpha}{\omega^2 + \omega_\alpha^2}. \quad (3.1.8)$$

Из-за отсутствия систематических экспериментальных данных по спектрам диэлектрической проницаемости в модельных монокристаллах с внутренними движениями молекул или их фрагментов не удастся показать действенность теоретических результатов (3.1.5) и (3.1.6). Однако имеется возможность сравнить теоретические результаты (3.1.7) и (3.1.8), полученные для поликристаллов, с экспериментально наблюдаемыми спектрами в порошках и жидкостях, состоящих из малых полярных молекул [3, 10 – 12, 157, 158, 166 – 168, 174].

На рис. 3.1.1 (а – е) показаны графики теоретических частотных зависимостей приведенных диэлектрических проницаемостей $\eta'(\omega)$ и $\eta''(\omega)$ для четырех типов симметрии молекулярного движения в поликристаллах. Графики, изображенные на рис. 3.1.1 (а), соответствуют заторможенному вращению дипольных молекул, группа симметрии которых принадлежит к одной из групп кубической сингонии. На рис. 3.1.1 (б – г), показаны теоретические спектры, соответствующие вращению молекул с симметрией D_n ($n = 3, 4$ или 6). На рис. 3.1.1 (д) эти спектры показаны для группы D_2 . И, наконец, на рис. 3.1.1 (е) показаны частотные зависимости $\eta'(\omega)$ и $\eta''(\omega)$ для групп точечной симметрии вращения C_n ($n = 2, 3, 4$ или 6). Числовые параметры графиков взяты для определенности равными:

рис. 3.1.1 (а) – $\omega_1 = 10^4 \text{ с}^{-1}$;

рис. 3.1.1 (б) – $q_1 = q_2 = 0,5$, $\omega_1 = 10^4 \text{ с}^{-1}$, $\omega_2 = 10^6 \text{ с}^{-1}$;

рис. 3.1.1 (в) – $q_1 = 0,8$, $q_2 = 0,2$, $\omega_1 = 10^4 \text{ с}^{-1}$, $\omega_2 = 10^6 \text{ с}^{-1}$;

рис. 3.1.1 (г) – $q_1 = 0,2$, $q_2 = 0,8$, $\omega_1 = 10^4 \text{ с}^{-1}$, $\omega_2 = 10^6 \text{ с}^{-1}$;

рис. 3.1.1 (д) – $q_1 = q_2 = q_3 = 1/3$, $\omega_1 = 10^4 \text{ с}^{-1}$, $\omega_2 = 10^5 \text{ с}^{-1}$, $\omega_3 = 10^6 \text{ с}^{-1}$ и

рис. 3.1.1 (е) – $q_0 = 0,2$, $q_1 = 0,8$, $\omega_1 = 10^5 \text{ с}^{-1}$.

(Примечание: Вследствие эквивалентности нетождественных неприводимых представлений для группы C_2 равенство $q_1 = 0,8$ заменяется на $q_1 + q_2 = 0,8$ и $\omega_1 = 10^5$ – на $\omega_1 = \omega_2 = 10^5$).

Графические результаты, изображенные на рис. 3.1.1, находятся в согласии с предсказаниями теории релаксационной поляризации Дебая в жидкости для моделей изотропной вращательной диффузии линейных и сферических молекул (рис. 3.1.1, а) и анизотропной вращательной диффузии симметричных молекул (рис. 3.1.1, б – г) в изотропной жидкости [10, 11]. Случаю вращения молекул типа асимметричного волчка с анизотропным тензором вращательной диффузии ($D_x \neq D_y \neq D_z \neq D_x$) соответствует заторможенное движение, группой симметрии которого является группа D_2 в модели МРУС (рис. 3.1.1, д). Однако не имеется теоретических аналогов в модели МВД для спектров, приведенных на рис. 3.1.1 (е). Обсуждение этих спектров отнесено в окончание главы. На рис. 3.1.2 (а – е) показаны диаграммы Коула-Коула, соответствующие частотным зависимостям, изображенным на рис. 3.1.1 (а – е).

3.2. Форма колебательных линий инфракрасных спектров

Методы инфракрасной спектроскопии испускания, поглощения и отражения применяются для изучения структуры молекул и кристаллов на основе исследования частот и интегральных интенсивностей

колебательных и вращательных спектров молекул [9, 16, 159]. Инфракрасные спектры возникают при электрических дипольных переходах в системе колебательных и вращательных уровней энергии молекул. При комнатных температурах и ниже молекулы преимущественно находятся в основном электронном, колебательном и вращательном состоянии. Поэтому интенсивности излучения тел малы, и изучение спектров обычно осуществляется в режиме поглощения и реже в режиме отражения электромагнитных волн.

Любая молекула, состоящая из двух и более атомов, наряду с поступательными обладает колебательными и вращательными степенями свободы. При возбуждении определенного типа колебания в молекуле может возникнуть связанный с данным типом колебания переменный электрический дипольный момент. А для молекул или их фрагментов, уже обладающих дипольным моментом, этот момент модулируется частотой соответствующего колебания. В переменном электрическом поле на частотах, близких к частоте колебания, возникает поглощение электромагнитной энергии. Заторможенные движения молекул приводят к однородному уширению энергетических уровней и соответственно к модуляции колебательных частот поглощения или отражения. Так как ЗМД обладают некогерентным спектром, и зависимость от температуры средней частоты имеет аррениусовского типа закономерность, то данный вид уширения может быть изучен независимым способом: путем его выделения из общей ширины. Таким образом, исследование формы линии поглощения или отражения ИК-спектра позволяет получить информацию о ЗМД в конденсированных средах. Трансляционные движения молекул, дающие свой вклад в ширину линий внутримолекулярных мод в газах и жидкостях, “заморожены” в твердых телах. Поэтому твердые тела и, в особенности, кристаллы являются удобными объектами для изучения чисто ориентационных движений молекулярных диполей.

Теория уширения линий ИК-спектров, обусловленная молекулярным движением, развита в достаточной степени [14, 16, 17, 35, 36, 159]. Согласно Гордону, зависимость относительной интенсивности колебательных полос инфракрасных спектров от частоты, то есть нормированная спектральная плотность поглощения вычисляется при помощи фурье-преобразования корреляционной функции проекции дипольного момента молекулы на направление напряженности переменного электрического поля световой волны при условии, что другие источники уширения не принимаются во внимание [35, 36]:

$$J(\omega) = \frac{3}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle (\boldsymbol{\varepsilon} \boldsymbol{\mu}(0)) (\boldsymbol{\varepsilon} \boldsymbol{\mu}(t)) \rangle e^{-i(\omega - \omega')t} dt, \quad (3.2.1)$$

где ω – частота падающего света, ω' – частота колебаний дипольного момента, $\boldsymbol{\varepsilon}$ – орт направления светового вектора, $\boldsymbol{\mu}(0)$ и $\boldsymbol{\mu}(t)$ – единичные векторы дипольных моментов молекул, определенные в начальный $t = 0$ и в произвольный t моменты времени. Угловыми скобками обозначено ансамблевое усреднение, которое зависит от температуры и модели молекулярного движения. В приближении невзаимодействующих тождественных диполей величина $\langle (\boldsymbol{\varepsilon} \boldsymbol{\mu}(0)) (\boldsymbol{\varepsilon} \boldsymbol{\mu}(t)) \rangle \equiv M(t)$ – автокорреляционная функция косинуса угла, составленного между векторами дипольного момента одной молекулы и напряженности поля. Искомая АКФ так же, как и в случае диэлектрической спектроскопии, выражается через АКФ 1-го ранга $K_0^{(1)}(t)$:

$$M(t) = \langle (\boldsymbol{\varepsilon} \boldsymbol{\mu}(0)) (\boldsymbol{\varepsilon} \boldsymbol{\mu}(t)) \rangle = \langle \cos \vartheta(0) \cos \vartheta(t) \rangle =$$

$$= \frac{4\pi}{3} \left\langle Y_0^{(1)}(g_0) Y_0^{(1)*}(g) \right\rangle = \frac{4\pi}{3} K_0^{(1)}(t). \quad (3.2.2)$$

Выражение (3.2.1) после подстановки в него соотношения (3.2.2) принимает вид:

$$J(\omega) = J_0^{(1)}(\omega) = 2 \int_{-\infty}^{\infty} K_0^{(1)}(t) e^{-i(\omega - \omega')t} dt. \quad (3.2.3)$$

После выполнения интегрирования (3.2.3) с учетом выражения АКФ 1-го ранга (2.3.1) получается расчетная формула нормированной спектральной плотности молекулярного поглощения света в монокристаллах:

$$J_0^{(1)}(\varepsilon, \theta, \omega) = \frac{3}{2\pi} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{l=0}^1 q_{\alpha}^{(1)} a_{\alpha l 0}^{(1)}(\varepsilon) \cos^{2l}(\theta) \frac{\omega_{\alpha}}{(\omega - \omega')^2 + \omega_{\alpha}^2}. \quad (3.2.4)$$

Коэффициенты $a_{\alpha l 0}^{(1)}(\varepsilon)$ приведены в таблице 2.2.5. Частота корреляции ω_{α} связана со временем корреляции, определенным выражениями (1.3.21) или (2.1.5), при помощи соотношения $\omega_{\alpha} = 1/\tau_{\alpha}$. В поликристаллах выражение (3.2.4) упрощается к виду:

$$J_0^{(1)}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \sum_{\alpha=1}^3 q_{\alpha}^{(1)} \frac{\omega_{\alpha}}{(\omega - \omega')^2 + \omega_{\alpha}^2}. \quad (3.2.5)$$

На рисунках 2.2.6 (а) – 2.2.13 (а) показаны ориентационные зависимости амплитуд АКФ 1-го ранга $K_0^{(1)}(t=0)$ для различных значений динамических весов заторможенных состояний. Так как ориентационные зависимости амплитуд ФСП (3.2.4) и амплитуд АКФ (2.3.1) совпадают, то

графики, изображенные на рис. 2.2.6 (а) – 2.2.13 (а), могут быть использованы для изучения угловой зависимости относительных интенсивностей линий инфракрасного поглощения в молекулярных кристаллах.

Глубокое теоретическое исследование влияния теплового вращения молекул на ширину линий ИК-поглощения в жидкостях было выполнено Валиевым [14]. В качестве модели молекулярного движения была принята модель простой вращательной диффузии (МВД). Любопытно сравнение теоретического профиля линии ИК-поглощения, полученного для модели движения МВД в жидкостях [14] и для модели движения МРУС в поликристаллических твердых телах. Наблюдается совпадение результатов по принципиальной части теорий: в обоих случаях колебательная линия представляет собой суперпозицию лоренцевых кривых, число которых (от 1 до 3) зависит от типа волчка для диффузионного вращения молекул или от числа нетождественных неприводимых представлений, представленных в группе симметрии молекулярного движения для модели МРУС.

Изотропной вращательной диффузии сферической или линейной молекулы, характеризующейся одной константой вращательной диффузии в модели МВД, ставятся в соответствие конечные повороты молекулы, образующие группу кубической сингонии с единственным трехмерным неприводимым представлением в модели МРУС; вращательной диффузии молекулы типа симметричного волчка (2 константы диффузии) – движение по группам D_n (2 нетождественных неприводимых представления, $n = 3, 4$ и 6) и, наконец, асимметричному вращению (3 константы диффузии) – движение по группе D_2 (3 нетождественных неприводимых представления), соответственно. Совпадение результатов двух теоретических подходов наблюдается также в нормировке на единицу сумм относительных весов лоренцианов в спектральных линиях для молекул – свободных волчков.

Таким образом, на основании согласия двух теоретических описаний формы линии ИК-спектров появляется возможность расширения физического смысла динамических весов заторможенных состояний молекулы, как доли ее дипольного момента, преобразующегося по соответствующему неприводимому представлению группы симметрии ЗМД.

Отличие сравниваемых описаний заключается в форме задания времен корреляции дипольного момента и, следовательно, в интерпретации информации, получаемой из полуширин лоренцианов. В теории, основанной на модели МВД, они зависят от констант вращательной диффузии молекул, идея использования которых была заимствована из гидродинамики. Для больших молекул или их ассоциатов такой подход дает приемлемые результаты. Однако для малых молекул, совершающих вращательное движение посредством поворотов на конечные углы, модель вращательной диффузии оказывается достаточно грубым приближением. Френкелем была выдвинута и Валиевым поддержана гипотеза, заключающаяся в том, что для малых молекул временем корреляции выступает среднее время между двумя последовательными переориентациями τ [6, 14]. Эта гипотеза находит полное теоретическое обоснование в рамках модели МРУС через выражения симметризованных времен корреляции (1.3.21) или (2.1.5) – (2.1.7). При равновероятности всех отдельных актов молекулярного движения, все симметризованные времена корреляции τ_α равны среднему времени между двумя последовательными актами движения τ (независимо от группы симметрии движения G и номера представления α). В таком случае, ожидается, что линия ИК-поглощения будет состоять из одиночного лоренциана, и полуширина спектральной линии на половине высоты должна равняться средней частоте ЗМД.

3.3. Форма колебательных линий релеевского и комбинационного рассеяния света

Спектр релеевского (РРС) и комбинационного рассеяния света (КРС) в кристаллах возникает в результате взаимодействия падающего электромагнитного излучения с индуцированными этим излучением дипольными моментами, соответствующими определенным типам внутри- и межмолекулярных колебаний молекул [9, 15, 156, 157]. Заторможенные молекулярные движения так же, как и в случае инфракрасной спектроскопии, приводят к однородному уширению линий рассеяния [14, 16, 17, 35, 160].

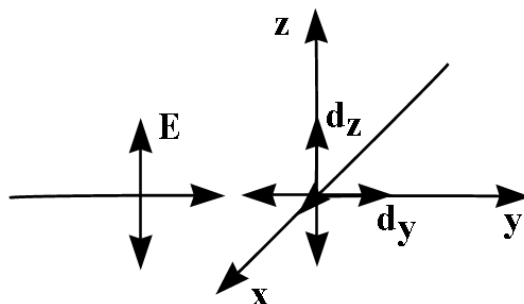


Рис. 3.3.1. Вариант схемы наблюдения спектра РРС.

Теория формы линии РРС и КРС в молекулярных конденсированных средах представлена в работах [13, 16, 35, 46, 49, 148, 159 – 164]. Наиболее значительной среди них, на наш взгляд, является работа Иванова, которая посвящена теоретическому исследованию влияния ЗМД на форму линии рассеяния света в молекулярных кристаллах [49]. В качестве модели ЗМД была выбрана модель МФУС, несовершенство которой уже обсуждалось выше. Наш расчет формы линии релеевского рассеяния света в молекулярных кристаллах проведем для модели МРУС при следующих условиях. Плоско поляризованная монохроматическая световая волна $E(0,0,E)$ падает на образец вдоль оси “y” лабораторной системы координат

(л.с.к.). В направлении “х” регистрируются поляризованная (I_z) и деполяризованная (I_y) составляющие интенсивности рассеянного света (рис. 3.3.1).

Относительная интенсивность линии I_y или I_z определяется преобразованием Фурье автокорреляционной функции (АКФ) K_y или K_z компоненты d_y или d_z вектора индуцированного дипольного момента \mathbf{d} . Момент \mathbf{d} посредством тензора поляризуемости 2-го ранга α_{ij} связан со световым вектором \mathbf{E} . Для приведенной схемы наблюдения эта связь записывается следующим образом:

$$d_y = \alpha_{yz} E \quad \text{и} \quad d_z = \alpha_{zz} E. \quad (3.3.1)$$

Зависящая от ориентации молекулы анизотропная часть тензора α_{ij} является симметричным тензором 2-го ранга с нулевым следом. Изотропная часть тензора α_{ij} , дающая вклад в рассеяние только за счет поступательных смещений молекулы, которые здесь игнорируются, в дальнейших расчетах не принимается во внимание. В терминах сферических тензоров соотношения связи (3.3.1) перепишутся в виде:

$$d_y = \frac{i}{2} \left(\alpha_1^{(2)} + \alpha_{-1}^{(2)} \right) E \quad \text{и} \quad d_z = -\sqrt{2/3} \alpha_0^{(2)} E, \quad (3.3.2)$$

где $\alpha_m^{(2)}$ ($m = -1, 0, 1$) – компоненты сферического тензора поляризуемости, образованного из анизотропной части тензора α_{ij} . (Для справки: компоненты сферического тензора $\alpha_m^{(2)}$ для $m = 2$ и -2 , соответствующие симметричному тензору α_{ij} , равны нулю.) Сферический тензор поляризуемости симметричной молекулы, определенный в системе ее главных осей симметрии – молекулярной системе координат (м.с.к.)

имеет единственный отличный от нуля элемент $\alpha_0^{(2)}$, который является молекулярной константой. Сферические тензоры при вращении преобразуются при помощи матриц Вигнера, и выражения (3.3.2) принимают вид:

$$d_y = \frac{i}{2} \alpha_0^{(2)} E \left[D_{01}^{(2)}(\Omega) + D_{0-1}^{(2)}(\Omega) \right] = i\sqrt{\pi/5} \alpha_0^{(2)} E \left[Y_1^{(2)}(g) + Y_{-1}^{(2)}(g) \right] \quad (3.3.3)$$

и

$$d_z = \sqrt{2/3} \alpha_0^{(2)} E D_{00}^{(2)}(\Omega) = -\sqrt{8\pi/15} \alpha_0^{(2)} E Y_0^{(2)}(g), \quad (3.3.4)$$

где $D_{01}^{(2)}(\Omega)$, $D_{0-1}^{(2)}(\Omega)$ и $D_{00}^{(2)}(\Omega)$ – матричные элементы Вигнера 2-го ранга; $Y_1^{(\nu)}(g)$, $Y_{-1}^{(\nu)}(g)$ и $Y_0^{(2)}(g)$ – нормированные сферические функции 2-го ранга (табл. 2.2.4); Ω – трехмерный угол Эйлера между м.с.к. и л.с.к. (рис. 1.2.1); g – двумерный угол, определяющий ориентацию оси симметрии молекулярного движения в л.с.к.

При тепловой форме движения угол g и, следовательно, компоненты d_y и d_z являются случайными функциями времени. Тогда, с учетом формул (3.3.3) – (3.3.4), характер временной зависимости АКФ $K_y(t)$ и $K_z(t)$ компонентов d_z и d_y полностью определяется временной зависимостью АКФ единичных сферических тензоров 2-го ранга $K_m^{(2)}(t)$, где $m = 0$ и 1 :

$$K_z(t) = \langle d_z(0) d_z^*(t) \rangle = \frac{8\pi}{15} \left[\alpha_0^{(2)} E \right]^2 K_0^{(2)}(t) \quad (3.3.5)$$

и

$$K_y(t) = \langle d_y(0) d_y^*(t) \rangle = \frac{2\pi}{5} \left[\alpha_0^{(2)} E \right]^2 K_1^{(2)}(t). \quad (3.3.6)$$

Применяя преобразование Фурье к соотношениям (3.3.5) и (3.3.6) получим следующие расчетные выражения для относительных интенсивностей поляризованной I_z и деполаризованной I_y линий рассеяния РРС:

$$I_z(\Delta\omega) = \frac{8\pi}{15} [\alpha_0^{(2)} E]^2 J_0^{(2)}(\Delta\omega) \quad (3.3.7)$$

и

$$I_y(\Delta\omega) = \frac{2\pi}{5} [\alpha_0^{(2)} E]^2 J_1^{(2)}(\Delta\omega), \quad (3.3.8)$$

где $J_0^{(2)}(\Delta\omega)$ и $J_1^{(2)}(\Delta\omega)$ – функции спектральной плотности нормированных сферических функций $Y_0^{(2)}(g)$ и $Y_1^{(2)}(g)$ ($\Delta\omega$ – сдвиг частоты рассеянного света от частоты падающего света). С учетом явного вида АКФ (2.3.1) функции спектральной плотности $J_0^{(2)}(\Delta\omega)$ и $J_1^{(2)}(\Delta\omega)$ выражаются следующим образом в монокристаллах ($m = 0$ и 1):

$$J_m^{(2)}(\varepsilon, \theta, \Delta\omega) = \frac{5}{2\pi} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{l=0}^2 q_{\alpha}^{(2)} a_{\alpha lm}^{(2)}(\varepsilon) \cos^{2l} \theta \frac{\omega_{\alpha}}{\omega_{\alpha}^2 + (\Delta\omega)^2}. \quad (3.3.9)$$

В поликристаллах имеем:

$$J_m^{(2)}(\Delta\omega) = \frac{\delta_{mm}}{2\pi} \sum_{\alpha=1}^3 q_{\alpha}^{(2)} \frac{\omega_{\alpha}}{\omega_{\alpha}^2 + (\Delta\omega)^2}. \quad (3.3.10)$$

Коэффициенты $a_{\alpha lm}^{(2)}(\varepsilon)$ для точечных групп вращения приведены в таблицах 2.2.6 – 2.2.8. В формулах (3.3.9) и (3.3.10) через ω_{α} обозначены симметризованные частоты корреляции ЗМД. Они связаны с симметризованным временем корреляции τ_{α} таким же соотношением связи, как в диэлектрической или инфракрасной спектроскопии.

На рис. 2.3.1 – 2.3.5 показаны варианты угловой зависимости амплитудных значений АКФ 2-го ранга в виде графиков $K_m^{(2)} = K_m^{(2)}(q_1, \Omega, t = 0)$, где q_1 – динамический вес заторможенного состояния точечной группы движения с номером $\alpha = 1$ (табл. 2.2.9) и Ω принимает значения θ или ε , где θ и ε – полярный и азимутальный углы

главной оси симметрии к.с.к. в л.с.к. Так как зависящие от ориентации кристалла множители в АКФ не меняются при преобразовании Фурье, этими кривыми определяются также угловые зависимости интенсивности линий РРС: поляризованной для $m = 0$ и деполяризованной для $m = 1$.

Сопоставление экспериментально наблюдаемых угловых зависимостей интенсивностей поляризованных и деполяризованных линий с кривыми $K_m^{(2)} = K_m^{(2)}(q_1, \Omega, t = 0)$, изображенными на рис. 2.3.1 – 2.3.5, позволяет определить группу симметрии движения молекулы в кристалле и вычислить значения динамических весов $q_\alpha^{(2)}$, а сравнение последних со значениями статических весов, рассчитанных по формуле (1.2.15), – установить наличие и характер искажения позиционной симметрии молекулы в кристалле.

В отличие от результатов, полученных в работах [49, 159, 160], выражениями (3.3.9) – (3.3.10) описывается внутримолекулярный вклад в уширение линий рассеяния света в кристаллах для всех типов симметрии движения в явном виде и учитывается влияние на это уширение симметрии позиции молекулы при помощи новых параметров $q_\alpha^{(\nu)}$, динамических весов заторможенных состояний, классифицируемых по неприводимым представлениям Γ_α .

Уширение линий КРС обусловлено модуляцией молекулярным движением производной поляризуемости, которая так же, как и тензор поляризуемости, может быть представлена в виде сферического тензора [160]. Поэтому приведенные здесь теоретические результаты, в равной мере, применимы и к описанию профиля линии КРС. При этом следует помнить, что $\Delta\omega$ соответствует сдвигу частоты от центра наблюдаемой линии рассеяния в явлении КРС.

3.4. Обсуждение и сравнение с экспериментом

Преимущество полученных здесь результатов описания частотного распределения интенсивности сигналов в ДС, ИКС, РРС и КРС-спектроскопии заключается, прежде всего, в том, что они позволяют расширить класс веществ, в которых могут быть изучены заторможенные молекулярные движения. Теперь, наряду с жидкостями и поликристаллами, появляется возможность изучать на количественном уровне ЗМД в молекулярных монокристаллах и жидких кристаллах. Кроме того, новыми результатами расширяется сама классификация типов изучаемых молекулярных движений: атомный обмен и конформационные переходы также оказываются охваченными теорией ЗМД. Иными словами, предложенное описание спектров ДС, ИКС, РРС и КРС существенно повышает информативность методов молекулярной спектроскопии.

Общность описания профиля полос в спектроскопии молекулярных кристаллов, основанной на моделях МРУС и МВД, заключается в том, что спектральные линии представляются в виде суперпозиции лоренцевых кривых в количестве от 1 до 3. В модели МВД число лоренцианов определяется типом волчка, с которым отождествляется вращающаяся молекула [37, 38]. В модели МРУС оно равно числу нетождественных неэквивалентных неприводимых представлений группы точечной симметрии движения G , входящих в состав приводимого представления группы симметрии трехмерного вращения O^{3+} (табл. 2.2.3 и 2.2.9).

Весовые множители лоренцианов нормированы в модели МВД всегда на единицу. В модели МРУС они также нормированы на единицу, если отсутствуют тождественные представления в группе преобразования тензора данного ранга. Однако в ряде групп тождественные представления содержатся. Для тензоров 1-го ранга – это, например группы C_n ($n = 2, 3, 4$ и 6), и для тензоров 2-го ранга – все группы, кроме кубических. Тогда

нормировочное число у лоренцианов может оказаться меньше единицы, и из развитой теории следует, что тождественные представления, также как и нетождественные представления, влияют на преобразование молекулярных переменных. Присутствие тождественного представления в группе преобразования молекулярной величины приводит к неявному уменьшению интенсивности спектральных линий.

Однако присутствие ЗМД, имеющего симметрию тождественного представления, по-видимому, будет не так-то просто обнаружить по измерениям интенсивности оптических линий, потому что ослабление сигнала может быть отнесено к соответствующему уменьшению величины дипольного момента. Данный эффект может быть обнаружен в диэлектрической спектроскопии, так как в этом методе важной частью эксперимента является регистрация сигнала дисперсии. При наличии тождественного представления в группе движения молекулы, сигнал дисперсии не убывает до нуля на высоких частотах для релаксационного механизма поляризации с одним временем релаксации, а сигнал поглощения не достигает своего максимального значения, равного 0,5. Вариант таких теоретических спектров приведенных диэлектрических проницаемостей $\eta'(\omega)$ и $\eta''(\omega)$ для случая движения дипольной молекулы по группам симметрии C_n ($n = 2, 3, 4$ и 6) показан на рис. 3.1.1 (e). Соответствующая диаграмма Коула-Коула показана на рис. 3.1.2 (e).

Из развитой теории следует, что формы линий ДС и ИК-спектров совпадают между собой. Совпадают также формы линий КРС и РРС. Обусловленные различием рангов молекулярных величин ДС и ИК-спектры и РРС–КРС-спектры зависят от различных комбинаций неприводимых представлений для заданной группы симметрии ЗМД. Поэтому преобразования, относящиеся к одному и тому же классу симметрии, оказывают не одинаковое влияние на амплитуду и уширение линий ДС и ИК-спектров, с одной стороны, и спектров РРС и КРС, с

другой. Например, C_3 -повороты группы куба не приводят к уширению ДС и ИК-линий, а в гексагональной сингонии U-повороты не влияют на спектры РРС и КРС. Более того, согласно модели МРУС для групп симметрии движения кубической сингонии следует, что линии спектров РРС и КРС могут состоять из двух лоренцианов при наличии нарушения симметрии позиции. Согласно же модели МВД движениям молекул кубической симметрии ставится в соответствие вращение сферических волчков, для которых эти линии – одиночные. Необходимо отметить также, что линии ДС и ИК-спектров таких молекул являются одиночными при любой модели движения.

И, наконец, отношение полуширин линий (обратных времен корреляции), вычисленное для малых молекул в изотропной матрице по ДС и ИК-спектрам и КРС–РРС-спектрам равно $1/3$ в модели МВД, и оно равно 1 в модели МРУС. Экспериментально для малых молекул в жидкости наблюдается равенство полуширин линий, полученных различными методами [14]. Так, в работе [137] приводится анализ времен корреляции, полученных из полуширин линий ИК-поглощения и спектров КРС для валентных колебаний несимметричных молекул в воде HDO в интервале температур $25^\circ\text{C} - 85^\circ\text{C}$. На начальных временах наблюдения, пока АКФ уменьшается в 10 раз для 85°C и в 20 раз для 25°C , эти времена совпадают. Авторы данной работы признали удивительным совпадение времен корреляции, так как полученный результат расходился с существовавшей точкой зрения на уширение колебательных линий.

На примере ацетонитрила CH_3CN имеется другое подтверждение совпадения времен корреляции, вычисленных по экспериментальным полуширинам линий Рэлея и инфракрасного поглощения, соответствующих валентному симметричному колебанию тройной связи $\text{C} \equiv \text{N}$ в интервале температур от комнатной до 230°C [138].

В монокристаллах предсказывается анизотропия интенсивностей спектральных линий, зависящая от группы симметрии молекулярного движения. Изучение угловой зависимости интенсивностей спектральных линий в монокристаллических образцах является важным источником получения информации о деталях молекулярного движения и позиционной симметрии. Однако не следует искать анизотропию в диэлектрических и инфракрасных спектрах, если симметрия ЗМД принадлежит к группам кубической симметрии. Анизотропия интенсивности спектров КРС и РРС для кубических групп ЗМД также может не проявляться, если нет искажения позиционной симметрии.

Предложенное описание формы линии комбинационного рассеяния света находится в согласии с экспериментальными интенсивностями колебательных мод в монокристаллах, содержащих молекулярные (многоатомные) ионы. На рис. 3.4.1 и 3.4.2 приведены экспериментальные поляризованные спектры КРС в монокристаллах нитрата натрия NaNO_3 [163] и нитрата лития LiNO_3 [164] для четырех ориентаций кристаллов. Эти кристаллы имеют структуру кальцита и характеризуются пространственной группой D_{3d}^6 , причем катионы Na^+ и Li^+ имеют позиционную симметрию S_6 , а анионы NO_3^- – D_3 . Анионы ориентированы так, что их плоскости перпендикулярны оси c кристаллов.

В спектре каждого из кристаллов доминирует симметричное валентное колебание типа A_{1g} аниона с частотой 1071 см^{-1} для LiNO_3 и 1066 см^{-1} для NaNO_3 , которое дает интенсивную поляризованную линию. Данная линия имеет максимум интенсивности для перпендикулярной ориентации кристалла. Две другие наблюдаемые внутренние моды аниона (слева и справа от первой линии) дают примерно равные по интенсивности слабые линии, поляризованный и деполаризованный компоненты которых имеют максимумы также для перпендикулярной ориентации кристалла. Такое угловое поведение линий рассеяния полностью согласуется с

изображенными на рис. 2.3.3 (а, б) или 2.3.4 (а, б) графиками угловой зависимости амплитуд АКФ 2-го ранга, симметризованных по группам гексагональной и тригональной кристаллографических систем со значением динамического веса $q_2 = 0$.

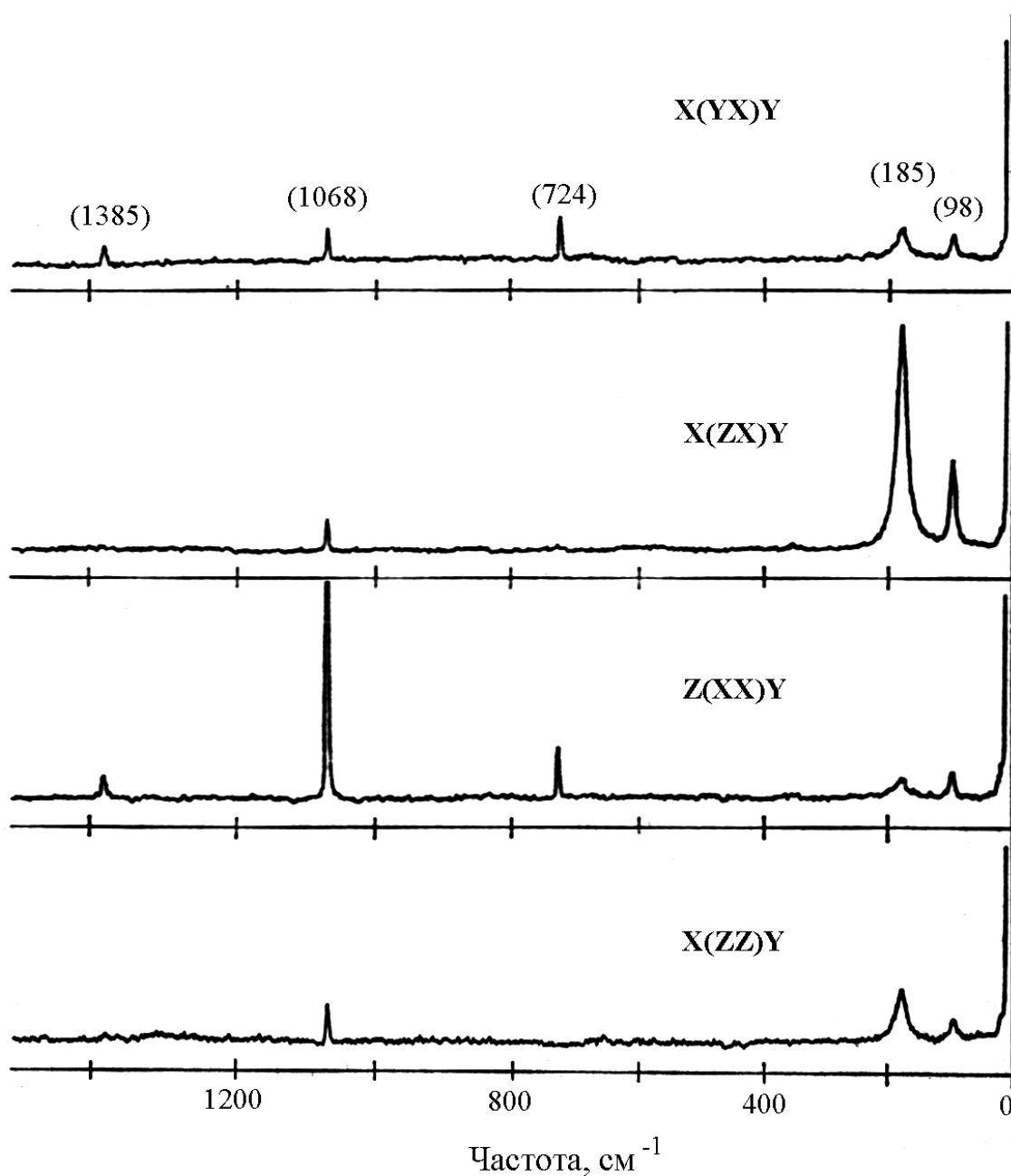


Рис. 3.4.1. Спектр комбинационного рассеяния света для различных поляризаций в монокристалле нитрата натрия NaNO₃ [165].

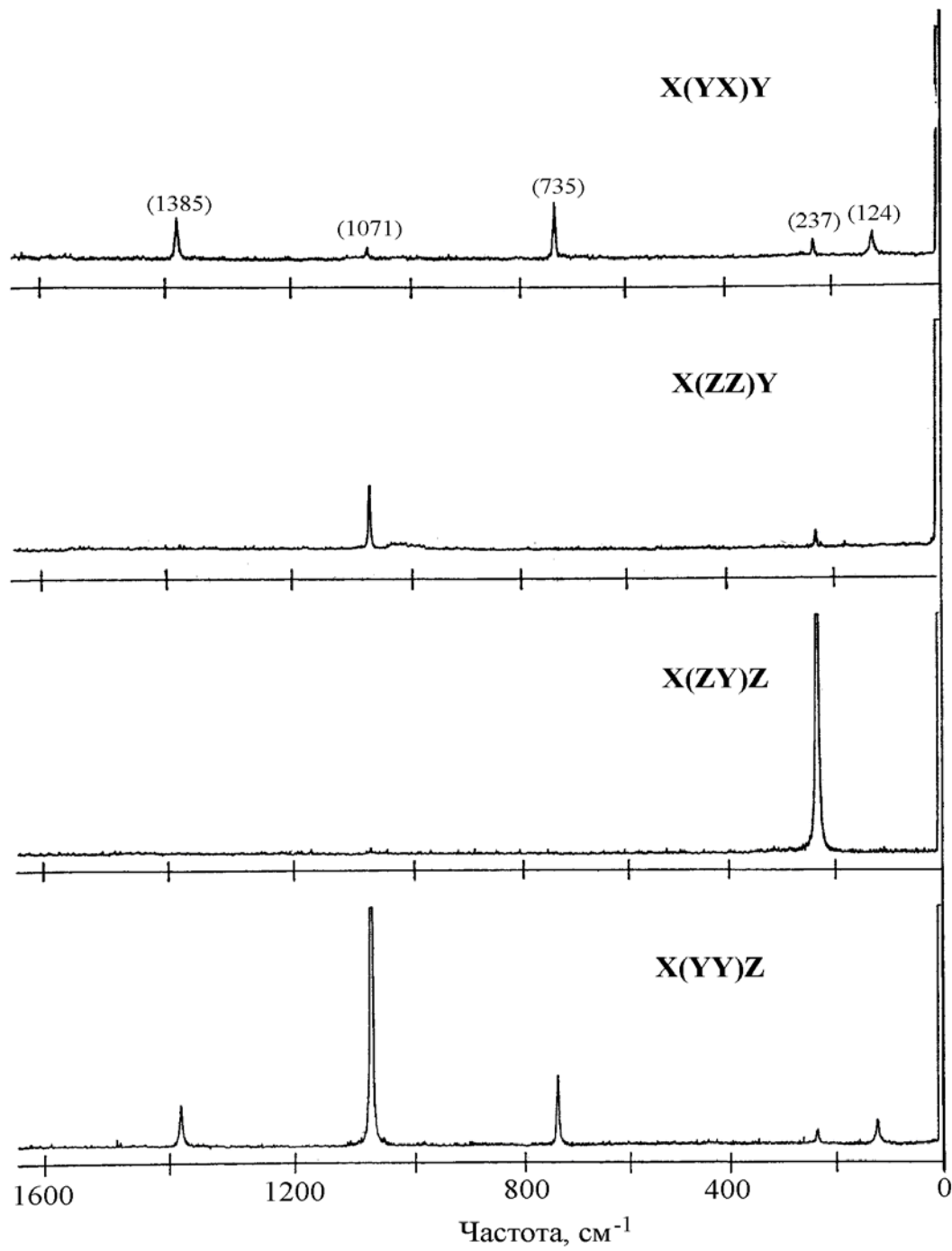


Рис. 3.4.2. Спектр комбинационного рассеяния света для различных поляризаций в монокристалле нитрата лития LiNO_3 [166].

На рис. 3.4.3 показана зависимость поляризованной линии КРС моды $\nu_3 (\text{B}_{1g}) = 1008 \text{ cm}^{-1}$ циркона ZrSiO_4 от угла θ между осью кристалла a и

направлением возбуждения. Поворот кристалла совершается вокруг оси c . Хорошо подтверждается зависимость интенсивности линии от $\cos^2 2\theta$. На рис. 3.4.4 приведены полные спектры для 4-х главных поляризаций [173]. Верхние два спектра рис. 3.4.4 соответствуют поляризованным компонентам линий рассеяния с оптической осью кристалла, направленной вдоль и перпендикулярно световому вектору. (Отсчет спектров ведется сверху вниз.) Нижние спектры являются деполаризованными. Циркон имеет тетрагональную элементарную ячейку, содержащую две формульные единицы ZrSiO_4 ; пространственная группа симметрии – D_{4h} ¹⁹. Силикат-ионы SiO_4^{4-} расположены в позициях с симметрией D_{2d} . В развитой теории анализ интенсивности спектра осуществляется в системе координат предполагаемой точечной группы движения. Следовательно, для описания анизотропных свойств поляризованных внутренних и вращательных мод колебательных линий тетраэдрических анионов следует обратиться к рисунку 2.3.2 (а). На нем изображены теоретически дозволённые значения амплитуд АКФ $K_0^{(2)}(\varepsilon, t=0)$ при повороте кубической системы координат вокруг ее главной оси симметрии. Для тетрагональной позиции в базисе тетраэдрических ионов следует положить q_1 , динамический вес состояния, соответствующего двумерному неприводимому представлению группы куба, равным нулю. В таком случае, изображенная на рисунке 2.3.2 (а) зависимость амплитуды АКФ $K_0^{(2)}(\varepsilon, t=0)$ от азимутального угла установки кристалла для $q_1 = 0$ описывается функцией, пропорциональной $\sin^2 2\varepsilon$. График, показанный на рис. 3.4.3, построен в тетрагональном базисе кристалла циркона. Переход от базиса рисунка 2.3.2 (а) к базису рисунка 3.4.3 осуществляется путем замены $\varepsilon = \theta + \pi/4$, что и приводит, в итоге, к экспериментально наблюдаемой функции $\cos^2 2\theta$.

Другие примеры экспериментальных исследований, подтверждающих справедливость нового теоретического описания влияния ЗМД на параметры спектров ДС, ИКС, РРС и КРС, можно найти, например, в работах [15, 17, 168 – 176].

Содержание данной главы опубликовано в работах [91, 98, 101, 102, 109, 110, 112, 115, 116, 117, 119, 121, 123, 124, 126, 127, 128].

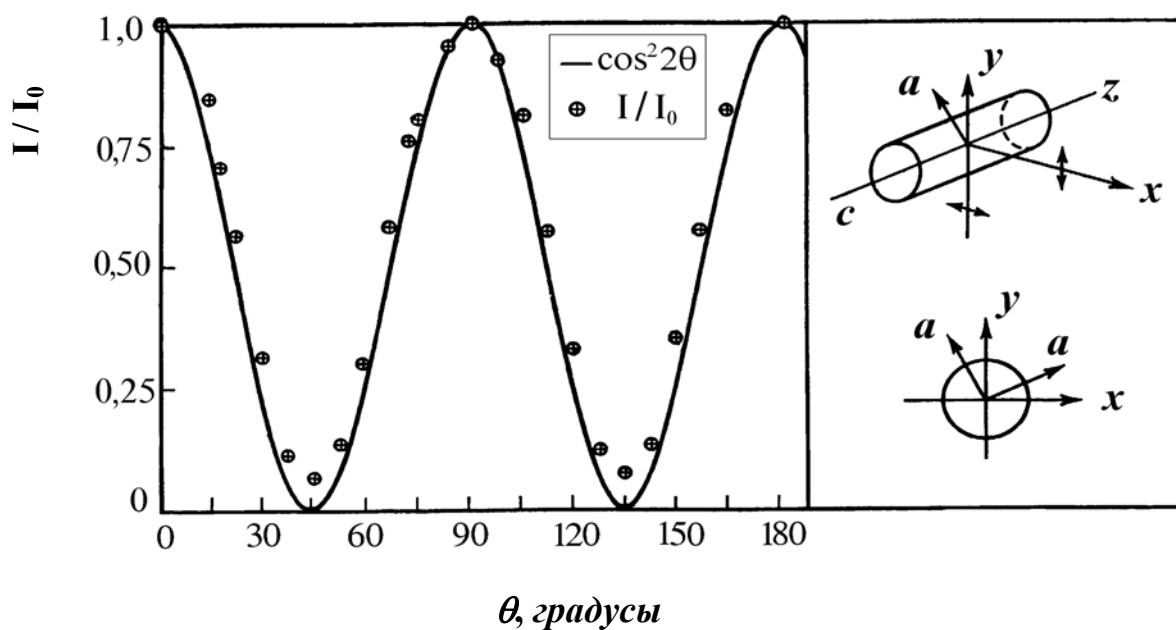


Рис. 3.4.3. Зависимость интенсивности поляризованной линии комбинационного рассеяния моды $\nu(B_{1g}) = 1008 \text{ см}^{-1}$ циркона ZrSiO_4 от угла θ между осью кристалла a и направлением возбуждения [167]. Поворот совершается вокруг оси c . Хорошо подтверждается предсказанная зависимость от $\cos^2 2\theta$ в тетрагональном базисе кристалла циркона или от $\sin^2 2\theta$ в кубическом базисе силикат-иона (для сравнения см. угловые зависимости амплитуд АКФ $K_0^2(t=0)$, показанные на рис. 2.3.2(a)).

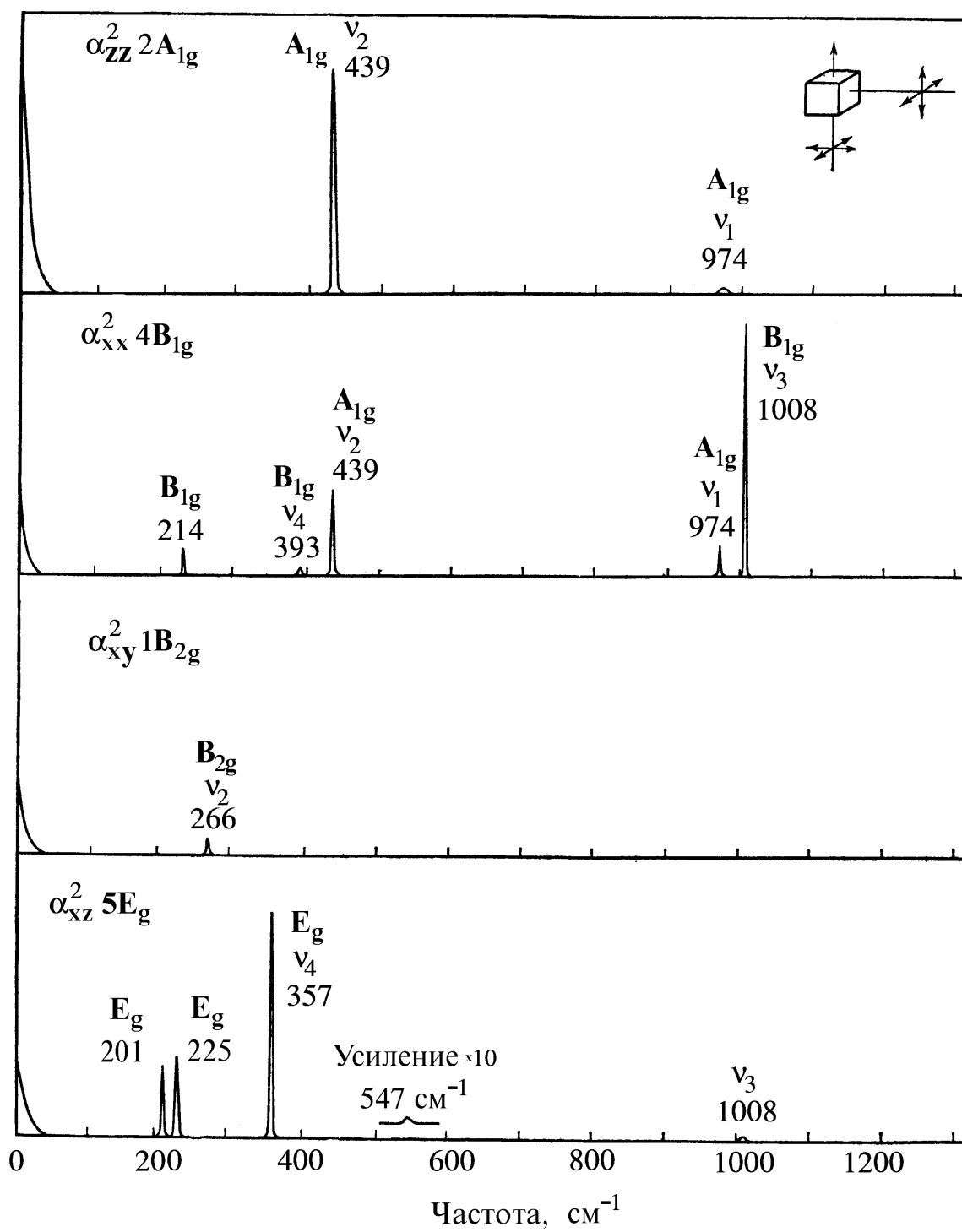


Рис. 3.4.4. Спектр комбинационного рассеяния света для различных поляризаций в монокристалле циркона ZrSiO₄ [167].

ГЛАВА 4. ЯДЕРНАЯ МАГНИТНАЯ СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

4.1. Общие положения

Одним из многочисленных экспериментальных применений ядерной магнитной релаксации является использование его как теста на движения молекул в конденсированных средах [18 – 26]. С качественной точки зрения, роль, которую играет ЗМД в ЯМР-релаксации, сводится к случайной зависимости диполь-дипольного взаимодействия магнитных ядер или градиента электрического поля на месте квадрупольного ядра от времени. Эта временная зависимость является неявной причиной переходов между ядерными зеемановскими уровнями энергии и, как следствие, релаксации.

В настоящее время теория ЯМР-релаксации как направление научного исследования и практического применения развита в достаточной степени и широко представлена в литературе [18 – 26]. Аналитическая зависимость времен релаксации от функций спектральной плотности (ФСР) молекулярного движения правильно отражает процессы взаимодействия между спиновой системой и другими степенями свободы вещества. В то же время, как и во всех спектроскопических методах исследования ЗМД, имеются отдельные аспекты приложения теории, которые для решения конкретных физических задач на микроскопическом уровне не могут считаться удовлетворительными. Они обусловлены, прежде всего, особенностями изучаемых физических явлений, а не недостатками теории релаксации. Одним из примеров приложения теории релаксации, нуждающегося в обновлении, является описание ЯМР-релаксации в кристаллических телах с заторможенными молекулярными движениями.

В рамках справедливости теории возмущений при отсутствии корреляции между более чем двумя спинами, магнитная спин-решеточная релаксация тождественных ядерных спинов $I = 1/2$, обусловленная модуляцией внутримолекулярных диполь-дипольных взаимодействий случайным движением ядер, является экспоненциальной [7]. Это означает, что процесс обмена энергией между макроскопической ядерной намагниченностью и решеткой характеризуется единственным временем спин-решеточной релаксации. Время релаксации по отношению к постоянному магнитному полю \mathbf{B}_0 называется временем спин-решеточной релаксации в лабораторной системе координат и обозначается T_1 . Нас будет интересовать также время релаксации во вращающейся системе координат (в.с.к.) $T_{1\rho}$. В этом случае речь идет о характеристике процесса релаксации макроскопической ядерной намагниченности в направлении вектора индукции переменного магнитного поля \mathbf{B}_1 , осциллирующего на резонансной частоте спинов.

Магнитная релаксация квадрупольных ядер со спином $I = 1$, обусловленная модуляцией взаимодействия электрического квадрупольного момента ядра с градиентом внутрикристаллического электрического поля случайным относительным движением резонансных ядер и окружения, – также экспоненциальная в рамках справедливости теории возмущений [177].

Для обоих механизмов релаксации выражения для скоростей спин-решеточной релаксации T_1^{-1} и $T_{1\rho}^{-1}$ удобно записать в виде линейных комбинаций ФСП $J_m^{(2)}(\omega)$ компонентов единичных сферических тензоров 2-го ранга $Y_m^{(2)}(g(t))$ [19, 25, 26]:

$$T_1^{-1} = A_I \left[J_1^{(2)}(\omega_0) + 4J_2^{(2)}(2\omega_0) \right] \quad (4.1.1)$$

и

$$T_{1\rho}^{-1} = A_I \left[\frac{3}{2} J_0^{(2)}(2\omega_1) + \frac{5}{2} J_1^{(2)}(\omega_0) + J_2^{(2)}(2\omega_0) \right]. \quad (4.1.2)$$

Коэффициенты A_I зависят от природы релаксационного механизма и могут быть выражены следующим образом:

$$A_{1/2} = \frac{3\pi}{5} (N-1) \gamma^4 \hbar^2 b^{-6} \quad (4.1.3)$$

и

$$A_1 = \frac{3\pi}{5} (e^2 q Q / \hbar)^2. \quad (4.1.4)$$

В выражениях (4.1.3) и (4.1.4) использованы общепринятые обозначения: $\omega_0 = \gamma B_0$ – резонансная частота в л.с.к., $\omega_1 = \gamma B_1$ – резонансная частота в в.с.к., γ – гиромагнитное отношение ядра, \hbar – постоянная Планка, b – межъядерное расстояние, e – элементарный заряд, q – модуль аксиально-симметричного градиента электрического поля и Q – константа квадрупольного момента ядра [19]. Функции спектральной плотности $J_m^{(2)}(\omega)$ связаны с автокорреляционными функциями $K_m^{(2)}(t)$ при помощи преобразования Фурье:

$$J_m^{(2)}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} K_m^{(2)}(t) \exp(i\omega t) dt. \quad (4.1.5)$$

Принимая во внимание аналитическое выражение симметризованных автокорреляционных функций 2-го ранга (2.3.1), искомые функции ФСП для монокристаллов $J_m^{(2)}(\omega) \equiv J_m^{(2)}(q_\alpha^{(2)}, \varepsilon, \theta, \omega)$ могут быть записаны в виде:

$$J_m^{(2)}(q_\alpha^{(2)}, \varepsilon, \theta, \omega) = \frac{5}{2\pi} \sum_{\alpha} \sum_{l=0}^2 \frac{q_\alpha^{(2)} \tau_\alpha}{1 + (\omega \tau_\alpha)^2} a_{\alpha lm}^{(2)}(\varepsilon) \cos^{2l} \theta. \quad (4.1.6)$$

Для поликристаллов имеем:

$$J_m^{(2)}(q_\alpha^{(2)}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \sum_{\alpha} \frac{q_\alpha^{(2)} \tau_\alpha}{1 + (\omega \tau_\alpha)^2}. \quad (4.1.7)$$

Согласно выражениям (4.1.1) – (4.1.6), анизотропные свойства скоростей магнитной релаксации T_1^{-1} и $T_{1\rho}^{-1}$ в монокристаллах определяются свойствами симметрии движения молекулы.

4.2. Экспериментальная техника, образцы

Экспериментальное исследование ЯМР-релаксации протонов было осуществлено на монокристаллическом и поликристаллическом образцах хлорида аммония, приготовленных из исходного продукта марки особой чистоты. Монокристаллы хлорида аммония были выращены из насыщенного водного раствора хлорида аммония без затравки при начальной температуре роста 45°C. Попытки вырастить кристалл из затравки оказались безуспешными. Любое вмешательство в насыщенный раствор приводило к выпадению основного вещества в осадок. Для получения объемных (не дендритных) образований в раствор добавлялась мочевины в количестве до 25 % от массы основного вещества. Кристаллы выращивались методом медленного понижения температуры со скоростью до 1 К в сутки. Зародыши будущих монокристаллов образовывались на естественных неоднородностях внутри кристаллизатора. Рост прерывался искусственно при обнаружении начала помутнения растущего кристалла. Были получены несколько прозрачных монокристаллов NH_4Cl объемом до

2 см^3 , пригодные для импульсных экспериментов ЯМР без накопления сигнала. Образец для измерений был вырезан в виде цилиндра, причем ось цилиндра была направлена вдоль одной из осей симметрии второго порядка C_2 элементарной ячейки NH_4Cl . При измерениях ось образца ставилась перпендикулярно вектору индукции постоянного магнитного поля \mathbf{B}_0 , чтобы при повороте образца вокруг этой оси все возможные направления в кристалле выставлялись последовательно вдоль направления \mathbf{B}_0 , в том числе, и три главные оси симметрии куба. Указанной установке кристалла соответствует задание азимутального угла ε в формуле (4.1.7), равным $\pi/4$. В качестве поликристаллов использовались таблетки из прессованных порошков. Образцам придавалась форма цилиндра с размерами $8 \text{ мм} \times 8 \text{ мм}$.

Установка ЯМР для импульсных экспериментов в л.с.к. и в.с.к. на твердом теле была разработана и изготовлена автором [86]. Параметры установки – следующие. Резонансная частота для протонов – 14 МГц, магнит – постоянный с полюсными катушками для настройки в резонанс, количество каналов передатчика с независимой регулировкой амплитуды высокочастотного импульса и фазы несущей частоты – 2, датчик – скрещенные катушки, максимальная амплитуда вращающегося магнитного поля – 3,26 мТ, время парализации приемного тракта – 5 мкс. Для охлаждения датчика ЯМР с образцом использовались пары жидкого азота. Абсолютная точность поддержания температуры составляла $\pm 0,1 \text{ К}$ и точность ее измерения $\pm 1 \text{ К}$ в интервале температур от 100 К до комнатной. Описанная установка была использована также в экспериментах по измерениям температурной зависимости времен протонной спин-решеточной релаксации в л.с.к. в трех порошках органических соединений, синтезированных и исследованных экспериментально А. В. Христофоровым: 2,2,4,4,7,7-гексаметил-2-сила-

1,3-диоксепане, 4,4,7,7-тетраметил-диоксепане и О,О'-дифендиоксидиметилсилане [80]. Поскольку неэкспоненциальность релаксации в исследованных образцах не наблюдалась, для измерений T_1 привлекался “нуль метод” [20]. Время $T_{1\rho}$ измерялось стандартным способом: $90_{90} - \tau$ – спад свободной индукции [25].

4.3. Релаксация в ядерных системах с кубической симметрией заторможенного движения

4.3.1. Расчетные соотношения

Расчетные выражения для скоростей релаксации в монокристаллах в виде функций одного полярного угла θ получим по формулам (4.1.1) – (4.1.3) и (4.1.6) при помощи данных $a_{\alpha lm}^{(2)}(\varepsilon = \pi/4)$, взятых из таблицы 2.2.6:

$$T_1^{-1} = \frac{5}{24\pi} A_I \left\{ 3q_1^{(2)}\tau_1 \left[\frac{1 + 2\cos^2\theta - 3\cos^4\theta}{1 + (\omega_0\tau_1)^2} + \frac{3 - 2\cos^2\theta + 3\cos^4\theta}{1 + (2\omega_0\tau_1)^2} \right] + \right. \\ \left. + 2q_2^{(2)}\tau_2 \left[\frac{1 - 2\cos^2\theta + 3\cos^4\theta}{1 + (\omega_0\tau_2)^2} + \frac{5 + 2\cos^2\theta - 3\cos^4\theta}{1 + (2\omega_0\tau_2)^2} \right] \right\} \quad (4.3.1)$$

и

$$T_{1\rho}^{-1} = \frac{5}{96\pi} A_I \left\{ 3q_1^{(2)}\tau_1 \left[\frac{3(1 - 3\cos^2\theta)^2}{1 + (2\omega_1\tau_1)^2} + \frac{10(1 + 2\cos^2\theta - 3\cos^4\theta)}{1 + (\omega_0\tau_1)^2} + \frac{3 - 2\cos^2\theta + 3\cos^4\theta}{1 + (2\omega_0\tau_1)^2} \right] + \right. \\ \left. + 2q_2^{(2)}\tau_2 \left[\frac{9(1 + 2\cos^2\theta - 3\cos^4\theta)}{1 + (2\omega_1\tau_2)^2} + \frac{10(1 - 2\cos^2\theta + 3\cos^4\theta)}{1 + (\omega_0\tau_2)^2} + \frac{5 + 2\cos^2\theta - 3\cos^4\theta}{1 + (2\omega_0\tau_2)^2} \right] \right\}. \quad (4.3.2)$$

Выражения для скоростей релаксации в поликристаллах, вычисленные по формулам (4.1.1) – (4.1.3) и (4.1.7), имеют вид:

$$T_1^{-1} = \frac{1}{2\pi} A_I \sum_{\alpha=1,2} q_{\alpha}^{(2)} \tau_{\alpha} \left\{ \left[1 + (\omega_0 \tau_{\alpha})^2 \right]^{-1} + 4 \left[1 + (2\omega_0 \tau_{\alpha})^2 \right]^{-1} \right\} \quad (4.3.3)$$

и

$$T_{1\rho}^{-1} = \frac{1}{2\pi} A_I \sum_{\alpha=1,2} q_{\alpha}^{(2)} \tau_{\alpha} \left\{ \frac{3}{2} \left[1 + (2\omega_1 \tau_{\alpha})^2 \right]^{-1} + \frac{5}{2} \left[1 + (\omega_0 \tau_{\alpha})^2 \right]^{-1} + \left[1 + (2\omega_0 \tau_{\alpha})^2 \right]^{-1} \right\}. \quad (4.3.4)$$

Исследуем полученные выражения (4.3.1) – (4.3.4):

□ Они содержат по 4 динамических переменных $q_1 \equiv q_1^{(2)}$, $q_2 \equiv q_2^{(2)}$, τ_1 и τ_2 , которые заранее не известны. Эксперименты на монокристалле позволяют найти их точные значения, если в температурной зависимости времен релаксации имеются минимумы. Обычные эксперименты по измерениям времен спин-решеточной релаксации проводятся в условиях, когда индукция постоянного магнитного поля значительно превосходит индукцию переменного магнитного поля: $B_0 \gg B_1$. Окрестность минимума в $T_{1\rho}$ попадает в область медленных движений для л.с.к., и выполняется сильное неравенство: $\tau_{\alpha} \gg \omega_0^{-1}$. Тогда пренебрегая слагаемыми, зависящими от ω_0 , выражение (4.3.2) для скорости релаксации $T_{1\rho}^{-1}$ упрощается к виду:

$$T_{1\rho}^{-1} = \frac{15}{32\pi} A_I \left[q_1 \tau_1 \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta)^2}{1 + (2\omega_1 \tau_1)^2} + 2 q_2 \tau_2 \frac{1 + 2 \cos^2 \theta - 3 \cos^4 \theta}{1 + (2\omega_1 \tau_2)^2} \right]. \quad (4.3.5)$$

Для определенных ориентаций кристалла выражение (4.3.5) упрощается дополнительно, что позволяет нам установить однозначные соотношения связи между динамическими весами заторможенных состояний и минимальными значениями времен релаксации в в.с.к.:

$$\theta = 0^0, \quad \tau_1 = 0,5 / \omega_1, \quad q_1 = 128 \pi \omega_1 / 15 A_I T_{1\rho}^{(\min)} (\theta = 0^0), \quad (4.3.6)$$

и

$$\theta = 54^0, \quad \tau_2 = 0,5 / \omega_1, \quad q_2 = 32 \pi \omega_1 / 5 A_I T_{1\rho}^{(\min)} (\theta = 54^0). \quad (4.3.7)$$

□ В зависимости от значений времен корреляции предсказываются два режима ЗМД, соответствующие областям быстрого и медленного движения.

В области быстрого движения молекул в л.с.к. выполняются условия $\tau_\alpha \ll \omega_0^{-1}$ ($\alpha = 1$ и 2) и угловая переменная θ выпадает из формул для скоростей релаксации – анизотропия исчезает. Более того, скорости релаксации в л.с.к. и в в.с.к. выравниваются:

$$T_1^{-1} = T_{1\rho}^{-1} = \frac{5}{2\pi} A_I (q_1 \tau_1 + q_2 \tau_2). \quad (4.3.8)$$

В области медленного движения молекул в л.с.к. ($\tau_\alpha \gg \omega_0^{-1}$) предсказывается анизотропная релаксация, как в лабораторной, так и во вращающейся системах отсчета. Однако в случае идеальной кубической симметрии ЗМД и равновероятности элементарных актов движения, то есть когда $p_j(g_{e\bar{j}}) = 1/\sigma$, оба времени корреляции τ_1 и τ_2 становятся равными среднему времени между двумя последовательными актами движения τ ($\tau_1 = \tau_2 = \tau$), и анизотропия не возникает. Более того, выражения для скоростей релаксации в монокристаллах (4.3.1), (4.3.2) и в поликристаллах (4.3.3), (4.3.4) сводятся к известным формулам теории Бломбергера-Парсела-Паунда, полученным для модели изотропной вращательной диффузии линейных и сферических молекул [18, 19]:

$$T_1^{-1} = \frac{1}{2\pi} A_I \tau \left\{ \left[1 + (\omega_0 \tau)^2 \right]^{-1} + 4 \left[1 + (2\omega_0 \tau)^2 \right]^{-1} \right\} \quad (4.3.9)$$

и

$$T_{1\rho}^{-1} = \frac{1}{2\pi} A_I \tau \left\{ \frac{3}{2} \left[1 + (2\omega_1 \tau)^2 \right]^{-1} + \frac{5}{2} \left[1 + (\omega_0 \tau)^2 \right]^{-1} + \left[1 + (2\omega_0 \tau)^2 \right]^{-1} \right\}. \quad (4.3.10)$$

4.3.2. Протонная релаксация в монокристаллическом хлориде аммония

Хлорид аммония NH_4Cl относится к одному из наиболее изученных веществ и поэтому используется в качестве пробного вещества для проверки пригодности различных теорий о структуре и физических свойствах кристаллов. Такой повышенный интерес к данному кристаллу вызывается благодаря относительной простоте его строения. Кристаллическая структура хлорида аммония при комнатной температуре и более низких температурах – объемно-центрированный куб, типа CsCl [178]. Ниже температуры 242,9 К кристалл находится в упорядоченной фазе, и устойчивое расположение атомов показано на рис. 4.3.1 (а). Полагают, что в упорядоченной фазе тетраэдры аммония совершают случайные переориентации с сохранением упорядоченной структуры кристалла. Это означает, что группой симметрии вращения движения жесткого иона NH_4^+ является группа тетраэдра T . Следовательно, преобразование произвольной физической величины происходит также по группе симметрии тетраэдра.

Стабильной конфигурации элементарной ячейки в неупорядоченной фазе хлорида аммония ($T \geq 242,9$ К) соответствуют два равновероятных равновесных расположения тетраэдров NH_4^+ в элементарной ячейке NH_4Cl (рис. 4.3.1 (б)). Следовательно, движение межъядерных векторов ионов NH_4^+ и преобразование физических величин в неупорядоченной фазе NH_4Cl осуществляется по точечной группе симметрии октаэдра O .

Примечание. В приближении не жестких ионов NH_4^+ , то есть в присутствии протонного обмена или инверсной формы движения в ионах NH_4^+ , группой симметрии движения могут быть также группы T_d или O_h .

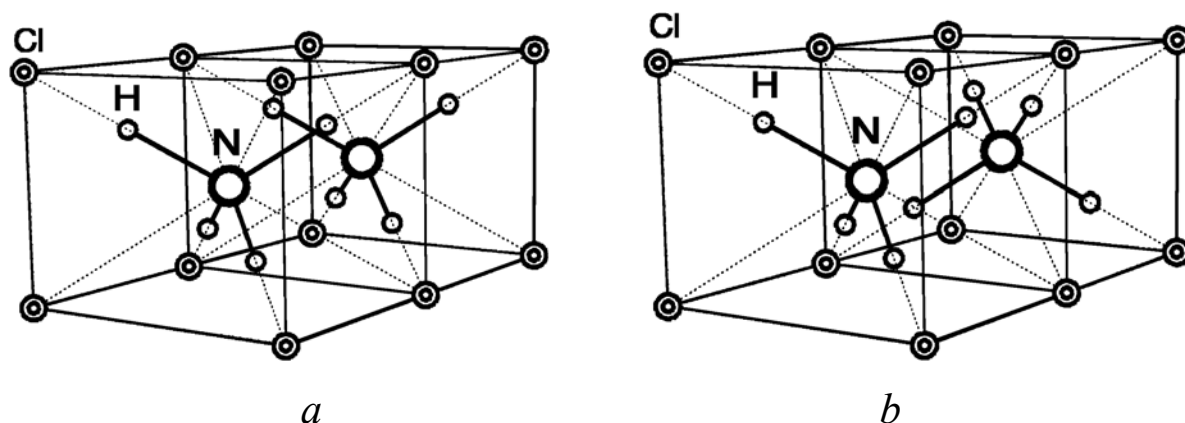


Рис. 4.3.1. Кристаллическая структура хлорида аммония NH_4Cl :
 а) упорядоченная фаза и б) неупорядоченная фаза.

Систематические экспериментальные исследования температурных зависимостей времен ЯМР-релаксации T_1 и $T_{1\rho}$ ядер водорода в поликристаллических образцах хлорида аммония выполнялись неоднократно [62, 70, 180 – 182]. Эксперименты обсуждались в рамках диффузионной модели вращения [180] и модели фиксированных угловых скачков [50, 62, 70] ионов аммония. Несмотря на принципиальные отличия этих моделей движения, казалось, что обе модели движения (МВД и МФУС) пригодны для аппроксимации ЗМД ионов аммония в поликристаллическом хлориде аммония.

Из результатов систематических экспериментальных исследований ориентационной и температурной зависимости времен релаксации T_1 и $T_{1\rho}$ в монокристаллическом образце NH_4Cl следует (рис. 4.3.2), что при комнатных температурах и ниже (вплоть до температуры, соответствующей области минимума в T_1) обе кривые $T_1(T)$ и $T_{1\rho}(T)$ совпадают и не проявляют анизотропных свойств [41]. При более низких температурах оба времени становятся анизотропными со следующими характерными особенностями: а) степень анизотропии $T_{1\rho}$ выше степени анизотропии T_1 и б) анизотропии этих времен – противоположные. Такое поведение кривых не вписывалось в рамки существующих теорий.

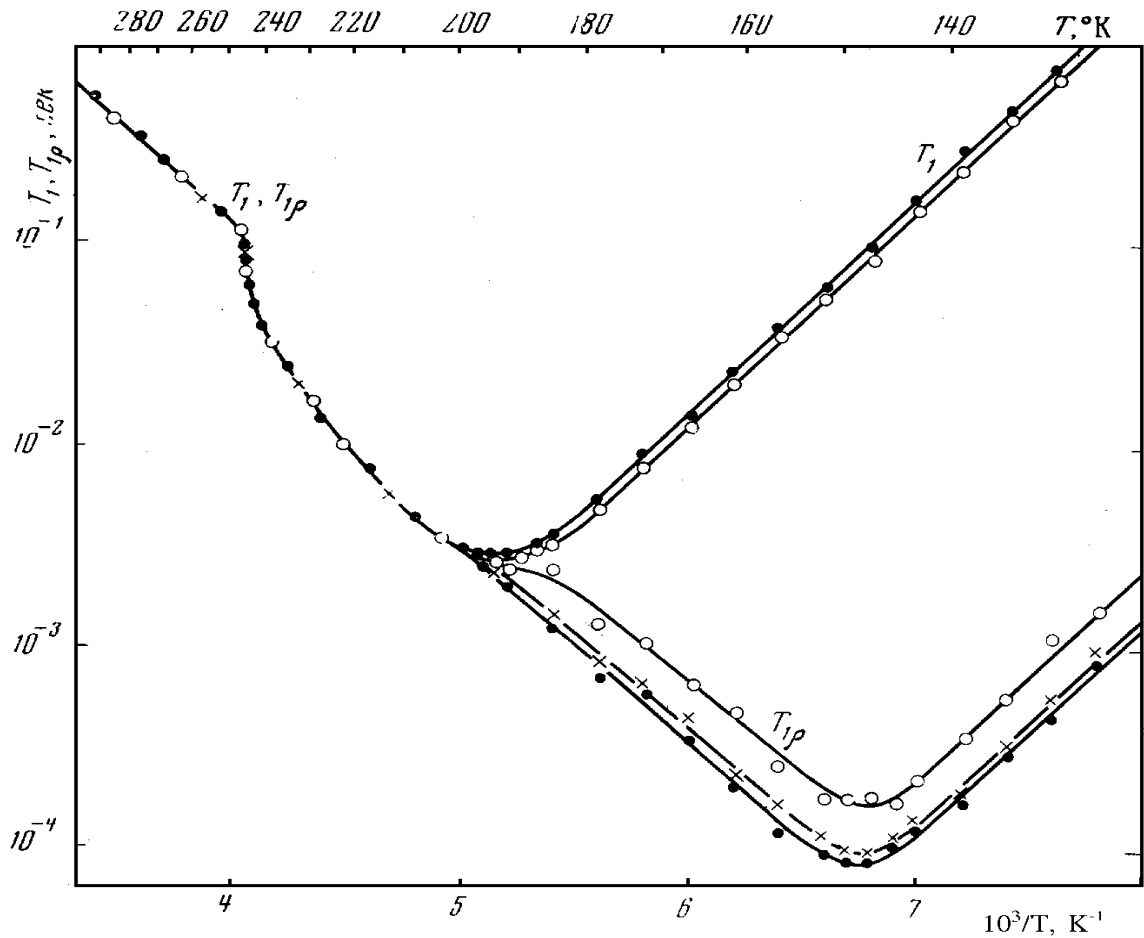


Рис. 4.3.2. Температурная зависимость времен протонной спин-решеточной релаксации в лабораторной и вращающейся системах координат (T_1 и $T_{1\rho}$) в монокристалле NH_4Cl для трех главных ориентаций кристалла во внешнем магнитном поле [41]: \circ — $\mathbf{B}_0 \parallel [1,0,0]$, \times — $\mathbf{B}_0 \parallel [1,1,0]$, \bullet — $\mathbf{B}_0 \parallel [1,1,1]$. Резонансная частота протонов в л.с.к. — $\nu_0 = 14$ МГц, амплитуда вращающегося магнитного поля $B_1 = 3,26$ мТ.

В релаксационной теории, основанной на использовании модели МВД, изначально отсутствуют анизотропные эффекты. Попытки применения функций спектральной плотности, полученных в рамках модели МФУС, приводят к анизотропии T_1 и $T_{1\rho}$ во всем температурном диапазоне исследования, причем не согласующейся с экспериментальными данными ни при каких температурах [50, 87]. При помощи первоначальной модели МРУС нам удалось найти однозначное описание экспериментальных данных по протонной релаксации в монокристалле NH_4Cl во всем температурном диапазоне исследования [41, 87]. Однако

обновления, которые были привнесены работой [41] в теорию ЗМД, оказались не достаточными для создания единой теории ЗМД. Ниже предлагается описание экспериментальных данных, показанных на рис. 4.3.2, в рамках современной модели МРУС.

⇒ Область медленного движения в лабораторной системе координат

Система координат, в которой определена группа симметрии движения иона аммония, совпадает с системой координат элементарной ячейки самого кристалла NH_4Cl . Соотношениями (4.3.6) и (4.3.7) установлена взаимно однозначная связь динамических весов q_1 и q_2 с минимальными значениями $T_{1\rho}^{(\min)}(\theta = 0^\circ)$ и $T_{1\rho}^{(\min)}(\theta = 54^\circ)$. Следовательно, экспериментальная угловая зависимость минимальных времен релаксации в упорядоченной фазе данного вещества позволяет нам вычислить q_1 и q_2 по независимым измерениям.

Экспериментальные значения $T_{1\rho}^{(\min)}(\theta = 54^\circ) = 89$ мкс и $T_{1\rho}^{(\min)}(\theta = 0^\circ) = 170$ мкс были получены в поле $B_1 = 3,26$ мТ при температуре соответственно 148,5 К и 148 К [41]. Межпротонное расстояние для ионов NH_4^+ равно $b = 1.695 \times 10^{-10}$ м [178], число взаимодействующих ядерных спинов $N = 4$, спин ядра $I = 1/2$. Коэффициент $A_{1/2}$ рассчитывается по формуле (4.1.3). Вычисленные по формулам (4.3.6) и (4.3.7) значения динамических весов получились, равными: $q_1 = 0,25$ и $q_2 = 0,73$. Эти результаты удовлетворяют в пределах экспериментальных ошибок (10 % для $T_{1\rho}$) условию нормировки (1.2.16): $q_1 + q_2 = 0,98 \approx 1$.

Значения параметров q_1 и q_2 для других температур также могли бы быть найдены при помощи описанной выше процедуры, если бы минимальные значения времен релаксации для различных значений индукции магнитного поля были известны. Не располагая достаточным

экспериментальным материалом, мы не можем этого сделать. Вместе с тем, согласно физическому смыслу динамических весов, отражающих влияние позиционной симметрии на движение, в пределах неизменного фазового состояния вещества они могут рассматриваться постоянными параметрами теории ЗМД. Поэтому мы полагаем, что значения $q_1 = 0,25$ и $q_2 = 0,73$, полученные для одной температуры в упорядоченной фазе NH_4Cl , могут быть приняты как значения динамических весов заторможенных состояний ионов NH_4^+ для любой температуры в области упорядоченной фазы вещества. В справедливости такого допущения мы убеждаемся посредством расчета остальных известных экспериментальных минимумов $T_1^{(\min)}$ и $T_{1\rho}^{(\min)}$ в упорядоченной фазе моно- и поликристалла NH_4Cl , полагая $q_1 = 0,25$ и $q_2 = 0,73$.

Результаты расчетов $T_1^{(\min)}$ по формуле (4.3.1) и $T_{1\rho}^{(\min)}$ по формуле (4.3.5) в монокристалле NH_4Cl приведены в таблице 4.3.1. Расчеты для поликристаллов выполнены по формулам (4.3.3) и (4.3.4) и помещены в ту же таблицу. Во всех расчетах сделано допущение, что для одинаковых температур времена корреляции τ_α , симметризованные по различным представлениям Γ_α , совпадают между собой. Основанием для принятия такого допущения служит малый температурный сдвиг положений минимумов $T_1^{(\min)}(T)$ и $T_{1\rho}^{(\min)}(T)$, полученных для различной ориентации кристалла θ , и параллельный температурный ход зависимостей $T_1(T^{-1})$ и $T_{1\rho}(T^{-1})$ в логарифмическом масштабе (рис. 4.3.2).

Исключая q_2 при помощи замены $q_2 = 1 - q_1$, в приближении $\tau_1 \approx \tau_2 = \tau \gg \omega_0^{-1}$ формулы (4.3.1) и (4.3.5) упрощаются к виду:

$$T_1^{-1}(q_1, \theta) = \frac{5A_I}{32\pi\omega_0^2\tau} \left[2(3 - 2\cos^2\theta + 3\cos^4\theta) + q_1(1 + 10\cos^2\theta - 15\cos^4\theta) \right], \quad (4.3.11)$$

и

$$T_{1\rho}^{-1}(q_1, \theta) = \frac{15A_I\tau}{32\pi[1+(2\omega_1\tau)^2]} \left[2(1+2\cos^2\theta-3\cos^4\theta) - q_1(1+10\cos^2\theta-15\cos^4\theta) \right]. \quad (4.3.12)$$

На рис. 4.3.3 (а) и (б) показаны трехмерные графики теоретических угловых зависимостей скоростей релаксации $T_{1\rho}^{-1}(q_1, \theta)$ и $T_1^{-1}(q_1, \theta)$ для $\varepsilon = \pi/4$ (ось симметрии второго порядка элементарной ячейки кристалла NH_4Cl выставлена вдоль направления постоянного магнитного поля так, что направление $[1,1,0] \parallel \mathbf{B}_0$). Графики построены по формулам (4.3.11) и (4.3.12) в относительных единицах в виде зависимостей от динамического веса q_1 двумерного неприводимого представления Е ($\alpha = 1$) и ориентации θ . При помощи этих графиков демонстрируется эволюция теоретической анизотропии скоростей релаксации при возрастании веса q_1 от 0 до 1. Когда значения динамических весов q_1 и q_2 становятся равными значениям статических весов: $q_1 = 0,4$ и $q_2 = 0,6$, анизотропия скоростей релаксации исчезает. Случаям отсутствия анизотропии $T_{1\rho}^{-1}$ и T_1^{-1} соответствуют прямые линии, параллельные оси углов θ . Значения $q_1 = 0,4$ и $q_2 = 0,6$ получаются после подстановки ранга $\nu = 2$ и характеров $\chi_{1E} = 2$ и $\chi_{2E} = 3$ группы Т (табл. 2.2.1 Б) в формулу (1.1.8).

На рис. 4.3.4 (а) и (б) показаны двумерные графики угловых зависимостей $T_{1\rho}^{-1}(\theta)$ и $T_1^{-1}(\theta)$ для трех значений q_1 , динамического веса состояния с симметрией двумерного представления Е группы Т. Сплошные линии проведены для экспериментального значения $q_1 = 0,25$. Кривые, изображенные для $q_1 = 0$ и 1, соответствуют их предельным формам в кубических позициях.

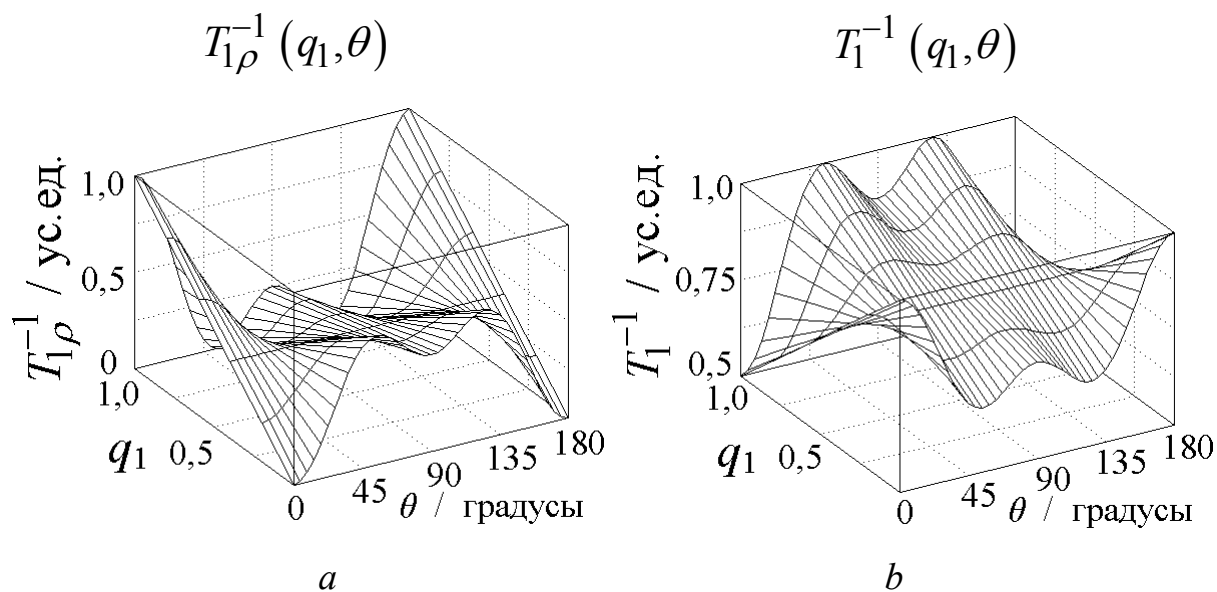


Рис. 4.3.3. Теоретическая анизотропия внутримолекулярных скоростей ядерной магнитной спин-решеточной релаксации, построенная как функция динамического веса заторможенного состояния, соответствующего двумерному неприводимому представлению групп кубической сингонии, q_1 :

а) $T_{1\rho}^{-1} = T_{1\rho}^{-1}(q_1, \theta, \varepsilon = \pi/4)$ и б) $T_1^{-1} = T_1^{-1}(q_1, \theta, \varepsilon = \pi/4)$.

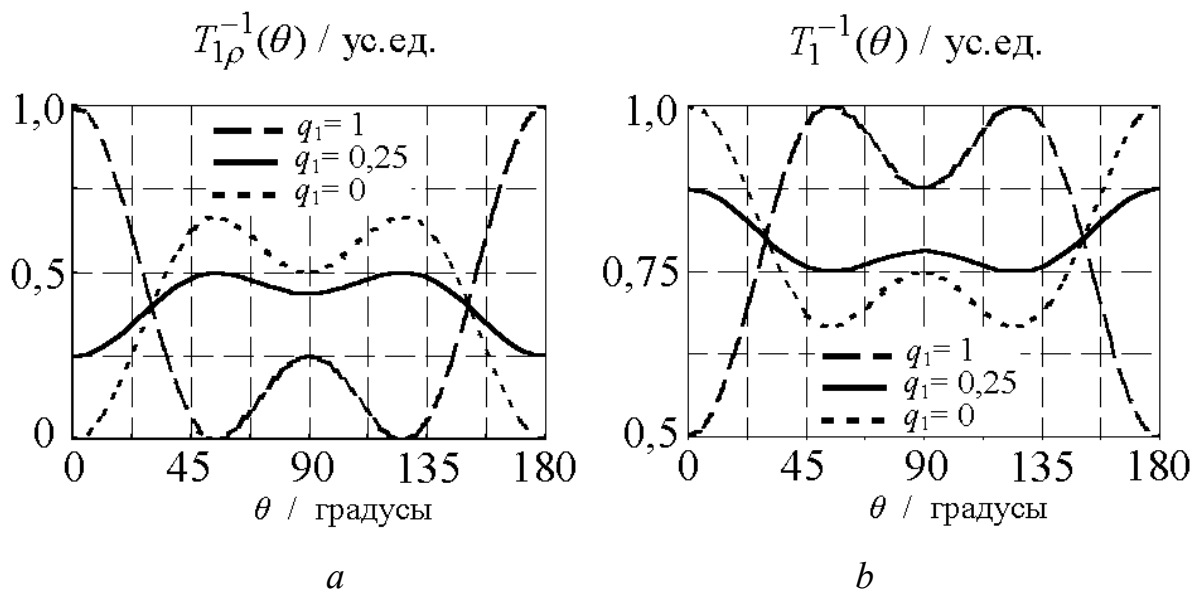


Рис. 4.3.4. Зависимость внутримолекулярных скоростей ядерной магнитной спин-решеточной релаксации от ориентации главной оси симметрии кубического кристалла в однородном магнитном поле θ ($\varepsilon = \pi/4$) для трех значений динамического веса заторможенного состояния, соответствующего двумерному неприводимому представлению групп кубической сингонии – $q_1 = 0; 0,25$ и $1,0$: а) $T_{1\rho}^{-1}(\theta)$ и б) $T_1^{-1}(\theta)$. Примечание: $q_1 = 0,25$ – значение динамического веса, удовлетворяющее экспериментальным кривым рис. 4.2.2 в упорядоченной фазе NH_4Cl .

Таблица 4.3.1. Экспериментальные и теоретические значения времен спин-решеточной релаксации $T_1^{(\min)}$ и $T_{1\rho}^{(\min)}$ протонов и дейтронов, определенные в минимуме их температурной зависимости для кристаллического хлорида аммония NH_4Cl и ND_4Cl . Углы $\theta = 0^\circ, 54^\circ$ и 90° при $\varepsilon = \pi/4$ соответствуют трем главным ориентациям монокристалла NH_4Cl в постоянном магнитном поле \mathbf{B}_0 [1,0,0], [1,1,1] и [1,1,0]. Экспериментальные значения $T_{1\rho}^{(\min)}(0^\circ) = 170$ мкс и $T_{1\rho}^{(\min)}(54^\circ) = 89$ мкс использованы для расчета динамических весов q_1 и q_2 .

Ядро	Ориентация кристалла θ°	Литер.	$T_1^{(\min)}$, мс				$T_{1\rho}^{(\min)}$, мкс			
			ν_0 МГц	Экспер. 5%	Теория.	Формула	B_1 мТ	Экспер. 10%	Теория	Формула
Протон	0	[41]	14	2,78	2,76	(4.3.1)	3,26	170	$q_1 = 0,25$	(4.3.6)
	54	[41]	14	2,88	2,93	(4.3.1)	3,26	89	$q_2 = 0,73$	(4.3.7)
	90	[41]	14	2,85	2,88	(4.3.1)	3,26	100	101	(4.3.5)
	Поликр.	[87]	14	2,79	2,85	(4.3.3)	3,26	100	108	(4.3.4)
	Поликр.	[87]	14	—	—	—	1,61	53,6	53,3	(4.3.4)
	Поликр.	[180]	25	5,05	5,09	(4.3.3)	—	—	—	—
	Поликр.	[62]	18	3,51	3,66	(4.3.3)	1,19	39	39,4	(4.3.4)
	Дейтрон	Поликр.	[180]	9,5	0,46	0,44	(4.3.3)	—	—	—

⇒ Расчет вероятностей переориентации ионов NH_4^+ в
упорядоченной фазе NH_4Cl

Предшествовавшие данному разделу расчеты проводились в рамках справедливости приближения $\tau_1 \cong \tau_2 \cong \tau$, принятой в результате пренебрежения малым температурным сдвигом кривых температурных зависимостей времен релаксации в области медленного движения в л.с.к. для различной ориентации монокристалла NH_4Cl . Между тем, этот сдвиг может быть учтен в настоящей теории. Более того, он несет важную информацию о вероятностях поворотов, принадлежащих различным классам симметрии движения ионных векторов. Расчеты проведем на примере использования температурных смещений минимальных значений времен релаксации в в.с.к. Минимум в $T_{1\rho}^{(\min)}$ наблюдается для ориентации $\theta = 0^\circ$ при температуре 148 К и для ориентации $\theta = 54^\circ$ – при температуре 148,5 К [41]. Принимая далее во внимание:

- соотношения связи между τ_α , τ , A_α , E_a и p_i : (2.1.5) – (2.1.7),
- явные выражения вероятного среднего преобразования A_1 и A_2 для группы тетраэдра (табл. 2.2.9),
- нормировочное условие для вероятности классов: $\sum p_i = 1$,
- факт того, что приближенно вероятность тождественного поворота $p(E)$ является вероятностью, средневзвешенной по всем поворотам, то есть $p(E) = 1 / \sigma$, где σ – порядок группы,
- в минимумах $T_{1\rho}$ выполняются условия: $\omega_1 \tau_1 = \omega_1 \tau_2 = 0,5$ и
- среднее значение энергии активации, полученное из наклонов кривых $\ln T_{1\rho}(T^{-1})$, равно $E_a = 4,83$ ккал/моль [41] (1 кал = 4,18 Дж),

получаем, что вероятности классов поворотов, образующих группу тетраэдра, принимают в упорядоченной фазе NH_4Cl следующие значения:

$$p(E) = 0,083 \text{ (0,083)}, \quad p(C_3) = 0,697 \text{ (0,667)} \quad \text{и} \quad p(C_2) = 0,22 \text{ (0,25)}.$$

Для сравнения, в скобках указаны вероятности классов, полученные при условии равновероятности любых элементарных поворотов из группы Т. Здесь было принято во внимание, что класс C_3 группы Т, объединяющий классы прямых и обратных поворотов на угол 120° , состоит из 8 элементов.

Числовые данные свидетельствуют о превышении экспериментального значения $p(C_3)$ по сравнению с его теоретическим значением, вычисленным для случая равновероятности элементарных поворотов. Вероятность $p(C_2)$ соответственно уменьшена. При помощи найденных вероятностей классов по формулам (2.1.5) и (2.1.6) можно получить значения симметризованных времен корреляции τ_α и вероятных средних преобразований A_α в упорядоченной фазе NH_4Cl . Вычисления приводят к следующим результатам:

$$\begin{array}{lll} \tau_1 = 0,96 \tau & \text{и} & \tau_2 = 1,01 \tau, \\ A_1 = -0,046 & \text{и} & A_2 = 0,01. \end{array}$$

Полученными результатами подтверждается справедливость принятых в начале обсуждения условий приближенного равенства симметризованных времен корреляции τ_1 и τ_2 среднему времени между двумя последовательными переориентациями внутрионных векторов τ .

\Rightarrow Область быстрого движения в л.с.к.

В температурной области, где выполняются условия быстрого движения для л.с.к., то есть $\omega_0 \tau_\alpha, \omega_1 \tau_\alpha \ll 1$ ($\alpha = 1$ и 2), основные выражения (4.3.1) и (4.3.2) для упорядоченной и неупорядоченной фаз хлорида аммония приводятся к единому выражению (4.3.8). Более того, благодаря практической неразличимости симметризованных времен

корреляции ($\tau_1 \approx \tau_2 = \tau$), выражение (4.3.8) упрощается дополнительно и может быть записано в окончательном виде как:

$$T_1^{-1} = T_{1\rho}^{-1} = \frac{5}{2\pi} A_I \tau. \quad (4.3.13)$$

Из теоретического результата, заключающегося в том, что выражения (4.3.8) и (4.3.13) являются пригодными для описания релаксации в обеих фазах, вовсе не следует вывод о тождественности движений в этих фазах. При фазовом переходе изменяется энергия активации движения, что сопровождается изменением времен корреляции.

Итак, выражениями (4.3.8) и (4.3.13) подтверждается совпадение времен релаксации T_1 и $T_{1\rho}$ протонов в хлориде аммония и отсутствие их анизотропии в области быстрого движения аммонийных ионов в л.с.к. (высокотемпературная часть кривых, изображенных на рис. 4.3.2). Экспериментальная анизотропия протонной спин-решеточной релаксации не была обнаружена также для области быстрого движения тетраэдрических молекул адамантана $C_{10}H_{16}$ в пластической фазе одноименного молекулярного монокристалла [75].

Условием быстрого движения в л.с.к. удовлетворяет и область переходной фазы в NH_4Cl . Так как в этой области в структурном плане статистически-средняя элементарная ячейка NH_4Cl может быть представлена в виде линейной комбинации упорядоченной и неупорядоченной подрешеток, то результирующая скорость релаксации может быть выражена также в виде линейной комбинации скоростей релаксации, наблюдаемых в отдельных фазах [62]. Поэтому в режиме быстрого движения в л.с.к. анизотропия ни T_1 , ни $T_{1\rho}$ не предсказывается в рамках развитой теории и не наблюдается экспериментально в обоих фазовых состояниях хлорида аммония.

⇒ О магнитной релаксации дейтронов в монокристалле ND_4Cl

Равновесные направления градиента электрического поля на ядрах дейтерия в ионах ND_4^+ отличаются от направлений межпротонных векторов в ионах NH_4^+ . Между тем, как это уже было отмечено в начале данной главы, теоретическая анизотропия ЯМР-релаксации зависит только от группы симметрии и динамических параметров движения, но не зависит от механизма релаксации и ориентации внутриионных векторов (см. формулы (4.1.1) – (4.1.4)). Поэтому, по результатам данной работы предсказывается, что относительная анизотропия скоростей релаксации $T_{1\rho}^{-1}(\varepsilon, \theta)$ и $T_1^{-1}(\varepsilon, \theta)$ спинов дейтронов в ND_4Cl будет иметь такой же вид, как и в случае релаксации протонов в NH_4Cl . Однако эксперименты по магнитной релаксации ядер дейтерия в монокристалле ND_4Cl еще не выполнялись...

4.3.3. Релаксация протонов и дейтронов в поликристаллическом хлориде аммония

Экспериментальные данные для минимальных значений $T_1^{(\min)}$ и $T_{1\rho}^{(\min)}$ протонов и дейтронов, полученные в работах [62, 87, 180], приведены в таблице 4.3.1. Там же помещены данные вычислений по формулам (4.3.3) и (4.3.4). В этих расчетах были использованы результаты обсуждения экспериментальных данных для монокристаллического образца NH_4Cl . Из сравнения данных, приведенных в таблице 4.3.1, следует, что в пределах экспериментальных погрешностей соответственные экспериментальные и теоретические значения $T_1^{(\min)}$ и $T_{1\rho}^{(\min)}$ совпадают между собой как для монокристалла, так и для поликристаллов хлорида аммония.

В порошках, вследствие ориентационной неупорядоченности микросталлов, макроскопическая намагниченность дополнительно усредняется. Следовательно, приближение $\tau_1 \approx \tau_2 = \tau$, пригодное для обсуждения экспериментальных данных в монокристалле NH_4Cl , может быть использовано также для описания протонной релаксации в поликристалле. При равной вероятности элементарных актов движения аммонийных ионов, расчетные формулы для скоростей релаксации протонов и дейтронов в обеих фазах поликристалла хлорида аммония (4.3.3) и (4.3.4) совпадают с соответствующими выражениями, полученными для модели изотропной вращательной диффузии линейных и сферических молекул [18, 19, 54]:

$$T_1^{-1} = \frac{1}{2\pi} A_I \tau \left\{ \left[1 + (\omega_0 \tau)^2 \right]^{-1} + 4 \left[1 + (2\omega_0 \tau)^2 \right]^{-1} \right\} \quad (4.3.14)$$

и

$$T_{1\rho}^{-1} = \frac{1}{2\pi} A_I \tau \left\{ \frac{3}{2} \left[1 + (2\omega_1 \tau)^2 \right]^{-1} + \frac{5}{2} \left[1 + (\omega_0 \tau)^2 \right]^{-1} + \left[1 + (2\omega_0 \tau)^2 \right]^{-1} \right\}. \quad (4.3.15)$$

Вот почему, в поликристаллических образцах теория Бломбергера-Парселла-Паунда (БПП) [18] приводит к количественному согласию между теорией и экспериментом в хлориде аммония [87, 180], а также в других твердых телах, содержащих вращения таких высокосимметричных атомных групп, как NH_4^+ , BeF_4^{2-} , BF_4^{2-} , PF_6 , $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ и др. [8, 18, 19, 65, 183 – 192]. Из этого следует, что по исследованиям в режиме быстрого движения в л.с.к. нельзя установить, какая модель движения является более предпочтительной для описания движения молекул высокой симметрии. Вместе с тем, поскольку в модели МВД изначально не заложен учет анизотропии движения, мы полагаем, что модель МВД может применяться в качестве модели ЗМД в кристаллах лишь в первом приближении.

Замечание. Значения симметризованных времен корреляции τ_1 и τ_2 были вычислены согласно выражениям (4.3.6) и (4.3.7) для конкретных температур, при которых наблюдались минимумы в $T_{1\rho}$. С привлечением соотношений (2.1.5) – (2.1.7), они могут быть рассчитаны и для других температур. Поскольку эти расчеты здесь не представляют особого интереса, мы позволим себе ограничиться сделанным замечанием.

4.3.4. Локальная симметрия и движение катионов аммония

Гамильтониан магнитного диполь-дипольного взаимодействия, также как и квадрупольный гамильтониан, является симметричным тензором 2-го ранга. Исходя из геометрических принципов инвариантности, анизотропия таких тензоров в кубических кристаллах не ожидается. Согласно принципу Неймана, наблюдаемая анизотропия физических величин – тензоров 2-го ранга в кубических решетках является следствием локального понижения (искажения) позиционной кубической симметрии [1, 4]. Это означает, что в полном согласии с принципом Неймана анизотропная протонная релаксация, происходящая по механизму модуляции диполь-дипольных взаимодействий случайными движениями ядер в упорядоченной фазе кубического кристалла хлорида аммония может использоваться в качестве теста на искажение симметрии. Следовательно, позиции катионов аммония в данном случае не обладают геометрически правильной кубической симметрией.

Благодаря теории ЗМД, развитой здесь в рамках модели расширенных угловых скачков, появилась возможность изучения позиционной симметрии молекул вплоть до установления характера искажения симметрии. Для учета влияния симметрии позиции на молекулярное движение были введены новые физические параметры модели ЗМД – динамические веса заторможенных состояний – $q_{\alpha}^{(\nu)}$. По

отклонению их значений от значений статических весов становится возможным установление характера диссимметрии.

Чтобы показать, каким образом различия в значениях динамических и статических весов влияют на преобразование молекулярной переменной, остановимся подробнее на логических связях, существующих между неприводимыми представлениями и элементами группы симметрии ЗМД. Из теории групп следует, что группа низкой симметрии гомоморфна группе более высокой симметрии, если первая является нормальными делителем для второй [141 – 143]. Следовательно, нормальные делители содержат групповые элементы, присутствующие в группе высокой симметрии. Каждому элементу симметрии в неприводимых представлениях группы ставится в соответствие матрица преобразования базисных функций, матрица представления. В конечном итоге, согласно формуле (1.3.20) оказываются важными не сами матрицы представлений, а лишь их характеры. Согласно физическому смыслу, динамическим весом конкретного неприводимого представления задается относительная вероятность того, что заданная молекулярная величина преобразуется по этому неприводимому представлению при помощи некоторого набора элементов группы, образующих класс с нетривиальным характером. (Равенство нулю характера класса в данном представлении означает, что под действием операторов, соответствующих элементам симметрии класса, не происходит преобразования молекулярной величины.) Тогда, отклонение динамического веса от его статического значения эквивалентно усилению или ослаблению роли тех элементов симметрии, которые обладают нетривиальными характерами в данном представлении. И так как каждый нормальный делитель характеризуется собственным набором элементов симметрии, то усиление роли одного набора элементов симметрии служит критерием смещения позиционной симметрии в пользу симметрии этого нормального делителя.

В упорядоченной фазе NH_4Cl динамические веса были найдены равными $q_1 = 0,25$ и $q_2 = 0,73$, в то время как статические веса соответственно равны: 0,4 и 0,6. Характеры всех классов двумерного представления E ($\alpha = 1$) группы тетраэдра отличны от нуля, тогда как для трехмерного представления F ($\alpha = 2$) они имеют нетривиальное значение только в тождественном классе и классе C_2 . Из этого следует, что в преобразовании молекулярной переменной – тензора 2-го ранга увеличение веса q_2 приводит к возрастанию роли класса поворотов на 180° (класса C_2), по сравнению с той ролью, которую при этом играет класс поворотов на 120° (класс C_3). Элементы, образующие класс C_2 , являются базовыми элементами симметрии точечных групп тетрагональной сингонии (например, D_4), тогда как класс C_3 входит в состав точечных групп тригональной сингонии (например, C_3). Следовательно, по результату обсуждения свойств симметрии заторможенных состояний можно сделать вывод о том, что в упорядоченной фазе NH_4Cl имеет место тетрагональное искажение тетраэдрической позиционной симметрии ионов NH_4^+ .

Факт отсутствия анизотропии релаксационных времен в области быстрого движения в л.с.к. ($\omega_0\tau \ll 1$) для упорядоченной фазы согласуется с динамическими принципами инвариантности в молекулярном движении. Быстрое движение с высокой степенью симметрии усредняет эффекты диссимметрии на молекулярное движение и, тем самым, в релаксации. В неупорядоченной фазе NH_4Cl симметрия движения тетраэдрического катиона NH_4^+ является октаэдрической, то есть более высокой, чем в упорядоченной фазе. Появляются новые элементы симметрии – повороты C_4 , соосные с поворотами C_2 группы тетраэдра, и повороты C_2 , оси которых проходят через середины ребер куба, лежащих в плоскости диагоналей противоположных граней куба (рис. 2.2.1). Эти новые элементы симметрии приводят к усреднению внутрикристаллических

взаимодействий путем повышения локальной симметрии. Поэтому следует ожидать, что в неупорядоченной фазе будет ослаблено и само явление диссимметрии.

Таким образом, предложенной трактовкой экспериментальных данных по релаксации протонов и дейтронов в кристаллическом хлориде аммония подтверждаются, прежде всего, известные структурные данные, заключающиеся в том, что тетраэдрические ионы аммония занимают кубические позиции в элементарной ячейке NH_4Cl (тетраэдрические или октаэдрические) и совершают заторможенные движения.

Новые динамические и структурные результаты – следующие. Вследствие тепловых возмущений с малой энергией, мгновенные значения угловых переменных иона NH_4^+ точно не известны. В произвольный момент времени для некоторого внутриионного вектора может быть определена только плотность вероятности того, что он находится в пределах заданного телесного угла. Угловая периодичность в расположении соседних атомов накладывает условие периодичности на распределение плотности вероятности угловых положений внутриионных векторов. Для сравнения, в теории БПП [18, 19] это распределение – равномерное, и дискретное распределение принято в модели МФУС [7, 8, 33, 44, 45, 47 – 51, 56, 70].

По результатам обсуждения экспериментальных данных по протонной релаксации в упорядоченной фазе NH_4Cl два заторможенных состояния может быть соотнесено катионам аммония в ориентационных потенциальных ямах: двукратно-вырожденное состояние E со значением динамического веса состояния $q_1 \equiv q(E) = 0,25$ и трехкратно вырожденное состояние F со значением динамического веса состояния $q_2 \equiv q(F) = 0,73$. (Для сравнения статические веса, соответственно, равны: 0,4 и 0,6.) Так как $q(F) > q(E)$, то это означает, что катионы предпочтительнее занимают F-состояния, нежели E-состояния. Такое поведение катионов обусловлено

двумя причинами. С одной стороны, это происходит из-за геометрической причины – различия размерностей неприводимых представлений абстрактной точечной группы симметрии движения тетраэдра. С другой стороны, это происходит из-за динамической причины – благодаря диссимметрии позиции.

В процессе термо-активированного движения в упорядоченной фазе NH_4Cl внутриионные векторы катионов NH_4^+ поворачиваются в согласии с точечной группой симметрии тетраэдра на углы, кратные 120° , 180° и 360° . Результаты, полученные для вероятностей классов, позволяют при делении их на соответствующие порядки этих классов вычислить вероятности однократных поворотов. Принимая во внимание значения вероятностей классов $p(E) = 0,083$, $p(C_3) = 0,697$, $p(C_2) = 0,22$ и их порядков $\sigma(E) = 1$, $\sigma(C_3) = 8$, $\sigma(C_2) = 3$ (табл. 2.2.1), вероятности однократных поворотов равны:

$$p(E) = 0,083,$$

$$p(^1C_3) = 0,087$$

и

$$p(^1C_2) = 0,073.$$

Как и следовало ожидать, вероятности индивидуальных однократных поворотов $p(E)$, $p(^1C_3)$ и $p(^1C_2)$ оказываются различными. Следует отметить, что вероятность однократной 1C_3 -переориентации превышает вероятность однократной 1C_2 -переориентации катиона NH_4^+ . Этот факт согласуется с упорядоченностью фазового состояния NH_4Cl . В самом деле, 1C_2 -переориентации имеют место в обеих фазах вещества, причем эти переориентации являются соосными с переориентациями 1C_4 группы октаэдра, приводящими к разупорядочению структуры. В силу случайного характера движения 1C_2 -переориентации могут случайно заканчиваться

^{13}C -переориентациями, и, как следствие, разупорядочением структуры. Поэтому уменьшение вероятности $p(^{13}\text{C}_2)$ согласуется с упорядочением структуры и, напротив, $^{13}\text{C}_3$ -переориентации никогда не приводят к разупорядочению структуры.

Что касается неупорядоченной фазы, то нет возможности получения полной информации о движении и позиционной симметрии катиона NH_4^+ в этой фазе, так как здесь наблюдается только область быстрого движения, в которой микроскопические характеристики физических величин не проявляются из-за их усреднения высокосимметричным движением. Тем не менее, определенные предсказания о внутренних движениях и структуре могут быть сделаны и для неупорядоченной фазы. Они объективно вытекают из развитой теории с учетом обсуждения экспериментальных данных по релаксации. В качестве группы симметрии движения катиона аммония может быть взята группа октаэдра O или O_h , вероятности однократных актов движения ионов аммония выравниваются, а структурная диссимметрия, скорее всего, отсутствует.

4.4. ЯМР-релаксация в кристаллах, содержащих атомные группы осевой симметрии вращения CH_3 и NH_3

Аминные и метильные атомные группы NH_3 и CH_3 привлекают повышенный интерес исследователей, обусловленный их заметным вкладом в физико-химические свойства веществ неорганической и органической природы и белковых образований. ЯМР-релаксация в веществах, содержащих внутримолекулярные фрагменты осевой симметрии вращения, исследовалась неоднократно (например, [7, 45, 58 – 61, 63, 64, 66 – 68, 71 – 74, 76 – 84]). Теоретический анализ заторможенного движения симметричных атомных групп осуществлялся в

рамках моделей МВД или МФУС. Однако количественного согласия между теоретическими и экспериментальными данными достичь не удавалось. Анализ результатов усложняется еще и тем, что не всегда релаксация является экспоненциальной [7, 67, 71, 75]. Наш интерес к этим группам атомов исходит от желания показать, что проблема количественного описания экспериментальных данных по магнитной спин-решеточной релаксации протонов в этих группах успешно решается на основе модели МРУС, принятой в качестве модели ЗМД. Нижеследующим изложением предлагается вариант приведения в согласие теоретических и экспериментальных результатов по ЯМР-релаксации протонов в веществах, содержащих трехспиновые ядерные группы.

Описание релаксации в молекулярных фрагментах с закрепленной осью вращения с применением симметризованных АКФ проведем в предположении, что точечная группа симметрии движения фрагментов относится к группе C_3 тригональной сингонии или к группе C_6 гексагональной сингонии. При помощи соотношений (4.1.1) – (4.1.8) и выражений для $a_{\alpha lm}^{(\nu)}(\varepsilon)$ и A_α (табл. 2.2.6 и 2.2.9) в рассматриваемых случаях симметрии молекулярного движения можно записать следующие выражения для скорости протонной релаксации T_1^{-1} в монокристалле:

$$T_1^{-1} = \frac{5}{8\pi} A_I \left\{ q_1 \tau \left[\frac{1 - \cos^4 \theta}{1 + (\omega_0 \tau)^2} + \frac{1 + 6 \cos^2 \theta + \cos^4 \theta}{1 + (2\omega_0 \tau)^2} \right] + \right. \\ \left. + q_2 \tau \left[\frac{1 - 3 \cos^2 \theta + 4 \cos^4 \theta}{1 + (\omega_0 \tau)^2} + \frac{4(1 - 4 \cos^4 \theta)}{1 + (2\omega_0 \tau)^2} \right] \right\} \quad (4.4.1)$$

и в поликристалле:

$$T_1^{-1} = \frac{1}{2\pi} A_I (q_1 + q_2) \tau \left\{ \frac{1}{1 + (\omega_0 \tau)^2} + \frac{4}{1 + (2\omega_0 \tau)^2} \right\}. \quad (4.4.2)$$

В приведенных выражениях индексы 1 и 2 соответствуют двум двумерным неприводимым представлениям группы C_3 или C_6 (для группы C_3 эти представления – эквивалентные). Кроме того, здесь принято естественное для осевой формы движения упрощающее условие равной вероятности элементарных поворотов молекулы, следствием которого является равенство симметризованных времен корреляции τ_α среднему времени между двумя последовательными ориентационными скачками τ .

Экспериментальные исследования процесса ЯМР-релаксации, осуществленные в монокристаллических образцах позволяют доопределить значения динамических параметров, входящих в формулу (4.4.1). Однако в настоящее время сведения об экспериментах в монокристаллах, содержащих молекулярные фрагменты осевой симметрии вращения, крайне ограничены [71, 74, 77]. Применяя формулу (4.4.1) для описания экспериментальных угловых зависимостей скорости релаксации T_1^{-1} , полученных в работах [71, 77], можно прийти к заключению, что параметр q_2 в формуле (4.4.1) следует принять, равным нулю. Это означает, что заторможенное состояние, симметрия которого соответствует эквивалентному представлению $\alpha = 2$, не реализуется. Такое заключение согласуется с данными по спектрам КРС в монокристаллах NaNO_3 (рис. 3.4.1) и LiNO_3 (рис. 3.4.2).

К сожалению, исходя только из свойств симметрии задачи, мы не можем объяснить причину существования такого правила отбора. Принимая во внимание экспериментальное значение $q_2 = 0$, расчетные формулы (4.4.1) и (4.4.2) упрощаются соответственно к виду:

$$T_1^{-1} = \frac{5}{8\pi} A_I \left\{ q_1 \tau \left[\frac{1 - 3\cos^2 \theta + 4\cos^4 \theta}{1 + (\omega_0 \tau)^2} + \frac{4(1 - \cos^4 \theta)}{1 + (2\omega_0 \tau)^2} \right] \right\} \quad (4.4.3)$$

и

$$T_1^{-1} = \frac{1}{2\pi} A_I q_1 \tau \left\{ \frac{1}{1 + (\omega_0 \tau)^2} + \frac{4}{1 + (2\omega_0 \tau)^2} \right\}. \quad (4.4.4)$$

Выражения для скоростей релаксации во вращающейся системе координат могут быть получены при помощи процедуры аналогичной той, которая была применена при получении формул для скоростей релаксации в лабораторной системе координат. Здесь мы ограничимся окончательным результатом. Скорости релаксации в в.с.к. имеют вид для монокристаллов:

$$T_{1\rho}^{-1} = \frac{5}{32\pi} A_I q_1 \tau \left[\frac{9(1 - 2\cos^2 \theta + \cos^4 \theta)}{1 + (2\omega_1 \tau)^2} + \frac{10(1 - \cos^4 \theta)}{1 + (\omega_0 \tau)^2} + \frac{1 + 6\cos^2 \theta + \cos^4 \theta}{1 + (2\omega_0 \tau)^2} \right] \quad (4.4.5)$$

и для поликристаллов:

$$T_{1\rho}^{-1} = \frac{1}{2\pi} A_I q_1 \tau \left[\frac{3/2}{1 + (2\omega_1 \tau)^2} + \frac{5/2}{1 + (\omega_0 \tau)^2} + \frac{1}{1 + (2\omega_0 \tau)^2} \right]. \quad (4.4.6)$$

Принципиальное отличие выражений (4.4.3) – (4.4.6) от полученных ранее для описания экспоненциальной спин-решеточной релаксации в трехспиновых системах в рамках модели движения МФУС или МВД [67], заключается в присутствии здесь дополнительного множителя – динамического веса первого двумерного неприводимого представления группы C_3 или C_6 (табл. 2.2.9). Из условия нормировки динамических весов на единицу следует, что q_1 в выражениях (4.4.3) – (4.4.6) может

принимать, в принципе, значения в пределах от 0 до 1. При выполнении равенства $q_1 = 1$ выражения для поликристаллов (4.4.4) и (4.4.6) переходят в выражения, вытекающие из теории БПП для одноосной вращательной диффузии [19, 87]. Между тем, в рамках развитой здесь модели движения, случай $q_1 = 1$ соответствует не диффузионному вращению, а скачкообразному вращательному движению, симметрия которого соответствует двумерному представлению 1E ($\alpha = 1$).

При значениях $q_1 < 1$ молекулярное движение также носит скачкообразный характер. Однако в этом случае, наряду с заторможенным движением с симметрией двумерного представления, оно происходит и с симметрией тождественного представления. Поскольку движение с симметрией тождественного представления не приводит к преобразованию молекулярных физических величин, оно не эффективно в релаксации. В результате, скорость релаксации оказывается заниженной по сравнению с ее значением, предсказанным в теории релаксации, развитой для модели МВД [18, 19]. Этим теоретическим результатом объясняется экспериментальный факт кажущегося уменьшения скорости спин-решеточной релаксации в спиновой системе, совершающей заторможенное вращение около закрепленной оси.

Факт наблюдения меньших скоростей релаксации по сравнению со скоростями релаксации, рассчитанными по теории БПП, подтверждается многочисленными экспериментальными данными. В таблицах 4.4.1 и 4.4.2 собраны сведения по 63 веществам. Эксперименты были выполнены разными авторами на различных установках в твердых образцах неорганических и органических веществ, содержащих молекулярные фрагменты NH_3 (таблица 4.4.1) и CH_3 (таблица 4.4.2). Особо отметим, что мы не проводили специального отбора данных. База данных составлена по имеющимся в нашем распоряжении работам [58 – 61, 63, 64, 66, 68, 69, 72 – 74, 78 – 85].

В таблицах систематизированы значения экспериментальных времен протонной релаксации в их температурном минимуме $T_1^{(\text{мин})}$; времена $T_1^{(\text{мин})}$, вычисленные по теории БПП [18, 19]; значения динамических весов q_1 , вычисленные по экспериментальным временам $T_1^{(\text{мин})}$ при помощи формулы (4.4.4); частота протонного резонанса ν_0 ; межпротонное расстояние b^{HH} и энергия активации ЗМД E_a . Для удобства сравнения результатов, в таблицах помещены не абсолютные значения измеренных времен релаксации, а их значения, приведенные к одному протону в молекуле.

Из обзора значений динамических весов q_1 , вычисленных для различных веществ, следует, что q_1 превышает 1,0 только в случае образца за № 22 в таблице 4.3.2 и, в основном, его значения концентрируются в интервале чисел от 0,6 до 0,98. Это означает, что для подавляющего большинства образцов величина $q_1 < 1$, то есть в движении NH_3 и CH_3 -ядерных групп наряду с заторможенным движением с симметрией двумерного нетождественного представления, присутствует движение с симметрией тождественного представления. (Для справки, при описании движения в рамках модели МФУС статический вес был бы равен $q_1 = 0,67$ и для модели МВД $q_1 = 1,0$.)

Следует отметить, что наименьшие значения q_1 наблюдаются в веществах, для которых имеет место неэкспоненциальность в релаксации. В таком случае описание релаксации единственным временным параметром становится не корректным. Неэкспоненциальная релаксация в трехспиновых системах возникает при наличии корреляций в движении более чем двух спинов внутри системы, а также корреляций в движении соседних ядерных групп [7, 67, 71]. Изучение природы неэкспоненциальности в релаксации и учет всевозможных корреляций находится вне рамок настоящей работы.

Основные итоги применения теории ЗМД, развитой для модели МРУС, к описанию экспериментальных времен релаксации в л.с.к. в трехпротонных системах NH_3 и CH_3 таковы:

- заторможенное движение аминных и метильных атомных групп в большинстве цитированных твердых веществ происходит по скачкообразному механизму с непрерывным периодическим распределением мгновенных положений равновесия и
- кажущееся увеличение времен релаксации может быть объяснено присутствием в группе симметрии физического изменения гамильтониана диполь-дипольного взаимодействия преобразования, симметрия которого относится к тождественному представлению;

Оригинальные материалы данной главы опубликованы в работах [41, 43, 80, 88–91, 93 – 97, 104 – 106, 108, 114, 120, 123, 131].

Таблица 4.4.1. Значения экспериментальных и теоретических приведенных времен спин-решеточной релаксации $T_1^{(\text{мин})}$, динамического веса q_1 , резонансной частоты ν_0 , межъядерного расстояния b и энергии активации E_a заторможенного движения NH_3 -ядерных групп в поликристаллах (1 кал = 4,18 Дж).

№ п.п.	ВЕЩЕСТВО	Литера- тура	$T_1^{(\text{мин})}$, мс приведенное к 1 спине		q_1	Частота резонанса ν_0 , МГц	Межъядерное расстояние $b^{(\text{HH})}$, 10^{-10} м	Энергия активации E_a , ккал/моль
			Экспер.	Теор.БПП для $q_1 = 1$				
1	NH_3	[69]	14	12,2	0,87	42	1,68	2,41
2	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3\text{Cl}$	[85]	68,8	58	0,84	200	1,68	–
3	$\text{LiN}_2\text{H}_5\text{SO}_4$	[59]	12	7,85	0,65	27	1,68	11,5
4	$\text{N}_2\text{H}_5\text{H}_2\text{PO}_4$	[83]	2,3	1,74	0,76	5,4	1,71	7,7
5	$\text{N}_2\text{H}_5\text{H}_2\text{PO}_4$	[84]	4,4	3,2	0,72	10	1,71	7,7
6	$\text{N}_2\text{H}_5\text{H}_2\text{PO}_4$	[83]	6,6	4,83	0,73	15	1,71	7,7
7	$(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{HPO}_4$	[83]	3,3	3,2	0,97	10	1,71	4,4
8	$(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{HPO}_4$	[83]	5,1	4,83	0,95	15	1,71	4,4
9	NH_3SO_3	[74]	12,5	8	0,64	27,5	1,68	–
10	$\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}$	[74]	8,7	8	0,92	27,5	1,68	–
11	$\text{NH}_3\text{CHCH}_3\text{COO}$	[74]	9,9	8	0,81	27,5	1,68	8,3
12	$\text{NH}_3\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}_2\text{OHCl}$	[74]	9,64	8	0,82	27,5	1,68	–
13	NH_3CHHCOO	[68]	8,4	8	0,95	27,5	1,68	6,5
14	$\text{NH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3\text{COO}$	[68]	9,7	8	0,82	27,5	1,68	13
15	$\text{NH}_3(\text{CH})_2(\text{CH}_3)_2\text{COO}$	[68]	10,35	8	0,77	27,5	1,68	6,5
16	$\text{NH}_3\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3\text{COO}$	[68]	10,9	8	0,73	27,5	1,68	7,6
17	$\text{NH}_3\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3\text{COO}$	[68]	9,2	8	0,87	27,5	1,68	9,2

Таблица 4.4.2. Значения экспериментальных и теоретических приведенных времен спин-решеточной релаксации $T_1^{(\text{мин})}$, динамического веса q_1 , резонансной частоты ν_0 , межъядерного расстояния b и энергии активации E_a заторможенного движения CH_3 -ядерных групп в поликристаллах (1 кал = 4,18 Дж).

№ п.п.	ВЕЩЕСТВО	Литера- тура	$T_1^{(\text{мин})}$, мс приведенное к 1 спину		q_1	Частота резонанса ν_0 , МГц	Межъядерно е расстояние $b^{(\text{HH})}$, 10^{-10} м	Энергия активац. E_a , ккал/моль
			экспер.	теор. БПП для $q_1 = 1$				
1	$\text{NH}_3\text{CHCH}_3\text{COO}$	[74]	12,86	11,3	0,87	27,5	1,78	—
2	$\text{ND}_3\text{CHCH}_3\text{COO}$	[74]	12,75	11,3	0,87	27,5	1,78	—
3	$\text{NH}_3\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}_2\text{OHCl}$	[74]	12,86	11,3	0,87	27,5	1,78	—
4	$\text{NH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3\text{COO}$	[68]	13	11,3	0,87	27,5	1,78	—
5	$\text{NH}_3\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3\text{COO}$	[68]	12,3	11,3	0,92	27,5	1,78	—
6	$\text{NH}_3\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3\text{COO}$	[68]	14,4	11,3	0,78	27,5	1,78	—
7	$\text{NH}_3\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3\text{COO}$	[68]	13,6	11,3	0,83	27,5	1,78	—
8	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3\text{Cl}$	[85]	90	84,9	0,94	200	1,79	—
9	$\text{Cl}_3\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	[72]	18	10,74	0,60	25,3	1,79	2,5
10	$\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{COOD})_2$	[84]	64	39,6	0,58	90	1,78	2,3
11	$(\text{CH}_3)_3\text{CCN}$	[58]	20,5	17,3	0,84	42	1,78	3,9
12	$(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$	[61]	11	10,74	0,98	25,3	1,78	6,4
13	$(\text{CH}_3)_4\text{NI}$	[61]	13,3	10,74	0,81	25,3	1,78	5,3
14	$(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$	[61]	12,5	10,74	0,86	25,3	1,78	6,8
15	$\text{C}_6\text{C}_6\text{H}_{18}$	[66]	11	10,74	0,98	25,3	1,78	1,9
16	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	[78]	4,45	4,25	0,96	10	1,79	3
17	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$	[78]	4,8	4,25	0,89	10	1,79	3
18	CH_3PCl_2	[73]	25,5	13,2	0,52	30	1,80	2,25
19	CH_3PSCl_2	[73]	27	13,2	0,46	30	1,80	2,35
20	CH_3SCN	[73]	24	13,2	0,55	30	1,80	2,4

Таблица 4.4.2 (окончание).

№ п.п.	ВЕЩЕСТВО	Литера- тура	$T_1^{(\min)}$, мс приведенное к 1 спину		q_1	Частота резонанса ν_0 , МГц	Межъядерное расстояние $b^{(HH)}$, 10^{-10} м	Энергия активац. E_a , Ккал/моль
			экспер.	теор. БПП для $q_1 = 1$				
21	CH_3Cl	[81]	10,4	4,1	0,39	10	1,78	1,1
22	$(\text{CH}_3)_2\text{CCl}$	[61]	7,5	8,2	1,1	20	1,78	3,6
23	$(\text{CH}_2)_2(\text{CO})_2(\text{CH}_3)_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	[80]	9,5	5,75	0,61	14	1,78	1,3
24	$(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CO})_2(\text{CH}_3)_4$	[80]	9,3	5,75	0,62	14	1,78	2,6–3,8
25	$(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2(\text{CO})_2(\text{CH}_3)_4$	[80]	8	5,75	0,72	14	1,78	2,6–3,8
26	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$	[79]	17,1	12,7	0,74	29	1,797	–
27	$(\text{CH}_3)_3\text{SiSi}(\text{CH}_3)_3$	[60]	18,3	10,74	0,59	25,3	1,79	1,56
28	Система: 1- CH_3 , 9- CH_3	[82]	27	22	0,81	53	1,78	2,89
29	Система: 1- CH_3 , 9- CH_3	[82]	31	22	0,71	53	1,78	2,89
30	Система: 1- CH_3 , 9- CH_3	[82]	4,9	3,49	0,71	8,5	1,78	1,9
31	Система: 1- CH_3 , 9- CH_3	[82]	5,1	3,49	0,68	8,5	1,78	1,9
32	Система: 1- DH_3 , 9- CH_3	[82]	34	22	0,65	8,5	1,78	2,89
33	Система: 1- DH_3 , 9- CH_3	[82]	5,5	3,49	0,63	8,5	1,78	2,89
34	C_6H_{14}	[64]	25	20,5	0,82	50	1,78	1,1
35	C_7H_{16}	[64]	22,8	20,5	0,9	50	1,78	1,1
36	C_8H_{18}	[64]	22	20,5	0,93	50	1,78	1,1
37	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	[64]	21	20,5	0,98	50	1,78	1,1
38	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	[64]	21,8	20,5	0,94	50	1,78	1,1
39,40,41	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$, $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$, $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	[64]	21,2	20,5	0,97	50	1,78	1,1
42, 43	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$, $\text{C}_{38}\text{H}_{78}$	[64]	22,9	20,5	0,9	50	1,78	1,1
44, 45	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$, $\text{C}_{28}\text{H}_{58}$	[64]	22,1	20,5	0,93	50	1,78	1,1
46	$\text{C}_{40}\text{H}_{82}$	[64]	21,9	20,5	0,94	50	1,78	1,1

ГЛАВА 5. НЕКОГЕРЕНТНОЕ РАССЕЯНИЕ НЕЙТРОНОВ

Достоинство метода рассеяния нейтронов как способа изучения динамических свойств вещества обусловлено тем фактом, что нейтроны взаимодействуют непосредственно с атомными ядрами. Поэтому в спектре рассеяния нейтронов содержится полная информация о структуре вещества и движении ядер. Задача исследователя заключается в том, чтобы выделить различные вклады в спектре рассеяния. В этом плане удобными объектами являются молекулярные кристаллы, в которых трансляционные движения атомов практически отсутствуют и основным источником уширения спектра квазиупругого рассеяния является заторможенное поворотное движение ядерных векторов. Основы теории некогерентного рассеяния нейтронов и различные ее приложения в конденсированных молекулярных средах достаточно широко представлены в работах [27 – 30, 52, 53, 55, 193 – 210]. Однако в них присутствуют общие трудности теорий интенсивности и формы спектральных линий в молекулярных кристаллах, обусловленные не недостатками теории рассеяния, а ограниченностью существующих моделей ЗМД, которые уже были отмечены во введении и первой главе. В данной главе будет дано приложение теории ЗМД, развитой в рамках модели МРУС, к описанию спектров некогерентного рассеяния нейтронов в молекулярных кристаллах и жидкостях. Будет рассмотрен также пример приложения.

5.1. Основы теории некогерентного рассеяния нейтронов

Отправной точкой теории некогерентного рассеяния нейтронов является расчет дважды дифференциального сечения $d^2\sigma(\mathbf{k}, \mathbf{k}_0)$ потока нейтронов, рассеянных в единицу времени на веществе – мишени. Оно равно числу нейтронов, попавших в элемент телесного угла $d\Omega$ около

направления волнового вектора \mathbf{k} рассеянных нейтронов, энергия которых заключена в интервале значений $\hbar\omega$ и $\hbar(\omega + d\omega)$ [28 – 30, 193, 194]:

$$d^2\sigma(\mathbf{k}, \mathbf{k}_0) = \frac{k}{k_0} [\sigma_{inc} S_{inc}(\mathbf{Q}, \omega) + \sigma_{coh} S_{coh}(\mathbf{Q}, \omega)] d\Omega d\omega, \quad (5.1.1)$$

где \mathbf{k}_0 – волновой вектор падающих нейтронов, $\mathbf{Q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ – волновой вектор отдачи, S_{inc} и S_{coh} – функции некогерентного и когерентного рассеяния, σ_{inc} и σ_{coh} – соответственные сечения рассеяния. Функция когерентного рассеяния нейтронов S_{coh} является предметом интереса физики дифракции нейтронов, в которой изучаются статические эффекты в рассеянии. Случайные движения ядер вносят вклад только в функцию некогерентного рассеяния нейтронов (ФНРН) S_{inc} . Поэтому дальнейший интерес для нас будет представлять только функция S_{inc} , которая записывается обычно в виде фурье-образа промежуточной функции рассеяния нейтронов (ПФРН) I_{inc} :

$$S_{inc}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} I_{inc}(\mathbf{Q}, t) \exp(-i\omega t) dt. \quad (5.1.2)$$

В свою очередь ПФРН рассматривается как АКФ нормированной нейтронной волновой функции $F(\mathbf{Q}, \mathbf{b}) = \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{b}(t))$:

$$I_{inc}(\mathbf{Q}, t) = \langle \exp(-i\mathbf{Q}\mathbf{b}(t)) \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{b}(0)) \rangle, \quad (5.1.3)$$

где $\mathbf{b}(t)$ и $\mathbf{b}(0)$ – радиус-векторы рассеивающего ядра в момент времени t и начальный момент времени $t = 0$. Угловые скобки в выражении (5.1.3) означают усреднение по совокупности всех векторов и молекул. В

порошках и жидкостях функция I_{inc} усредняется дополнительно по всем возможным направлениям вектора отдачи \mathbf{Q} . Следует отметить, что для учета влияния колебаний молекулы и решетки на рассеяние, выражение (5.1.3) умножается дополнительно на фактор Дебая-Уоллера: $\exp(-2W) = \exp\left\{-\left\langle(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u})^2\right\rangle\right\}$, где \mathbf{u} обозначает вектор смещения ядра из положения равновесия, принятого за начало координат.

При условии, что фактором Дебая-Уоллера можно пренебречь, временная зависимость вектора \mathbf{b} определяется зависимостью от времени только полярных углов его ориентации в л.с.к. ϑ и φ :

$$\mathbf{b}(t) = \mathbf{b}[b, \vartheta(t), \varphi(t)] \equiv \mathbf{b}[b, g(t)]. \quad (5.1.4)$$

Тогда, ПФРН есть не что иное, как угловая АКФ молекулярной величины $F[\mathbf{b}(t)] \equiv \exp\{i\mathbf{Q}\mathbf{b}(t)\} \equiv \exp\{i\mathbf{Q}\mathbf{b}[b, g(t)]\} \equiv F[g(t)]$. Так как в рамках модели движения МРУС величина $F[g(t)]$ является непрерывной функцией углов, АКФ вычисляется путем интегрирования:

$$I_{inc}(Q, t) = \frac{1}{8\pi^2} \iint \exp[-i\mathbf{Q}\mathbf{b}(t)] \exp[i\mathbf{Q}\mathbf{b}(0)] W(g, t; g_0, t_0) dg dg_0, \quad (5.1.5)$$

где $W(g, t; g_0, t_0)$ – условная плотность вероятности того, что в момент времени t молекулярный вектор \mathbf{b} направлен в пределах бесконечно малого телесного угла dg около направления g , если он был ориентирован в пределах бесконечно малого телесного угла dg_0 около направления g_0 в начальный момент времени $t = 0$. Условная плотность вероятности $W(g, t; g_0, t_0)$ удовлетворяет следующим ограничениям [41]:

$$\int W[g, t; g_0, t_0] dg = 1, \quad \frac{1}{4\pi} W(g, t; g_0, t_0) = W(g_0, t, g), \quad (5.1.6)$$

где $\frac{1}{4\pi}$ – вероятность условия, и $W(g_0, t, g)$ – безусловная плотность вероятности. Согласно результату решения стохастической задачи в рамках модели МРУС (1.3.20), полагая $t_0 = 0$, выражение для условной плотности вероятности принимает вид:

$$W(g, t; g_0, 0) = \sum_{\alpha, \beta, \nu} \frac{2\nu + 1}{\chi_{\alpha E}} q_{\alpha}^{(\nu)} \Psi_{\alpha\beta}^{(\nu)*}(g_0) \Psi_{\alpha\beta}^{(\nu)}(g) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\alpha}}\right). \quad (5.1.7)$$

5.2. Функция некогерентного рассеяния нейтронов

Для расчета промежуточной функции некогерентного рассеяния нейтронов (ПФРН) молекулярную величину $F[g(t)] = \exp\{i\mathbf{Q}\mathbf{b}[b, g(t)]\}$ удобно представить в виде разложения в ряд по компонентам единичных сферических тензоров $Y_m^{(l)}(g)$ [28, 29, 191]:

$$F(g) = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} i^l j_l(Qb) \sum_{m=-l}^l Y_m^{(l)}(\Lambda) Y_m^{(l)}(g), \quad (5.2.1)$$

где $j_l(Qb)$ – сферическая функция Бесселя 1-го рода порядка l , Λ – угловая координата вектора отдачи в л.с.к.

После выполнения приведенных ниже стандартных математических процедур над соотношением (5.1.5) с использованием формул (1.2.4), (2.1.1), (5.1.7) и (5.2.1):

$$\begin{aligned}
I_{inc}(\Lambda, t) &= 2 \oint \sum_{l'=0}^{\infty} i^{l'} j_{l'}(Qb) \sum_{m'=-l'}^{l'} Y_{m'}^{(l')}(\Lambda) Y_{m'}^{(l')}(g_0) \sum_{l=0}^{\infty} (-i)^l j_l(Qb) \sum_{m=-l}^l Y_m^{*(l)}(\Lambda) Y_m^{*(l)}(g) \cdot \\
&\cdot \sum_{\alpha\beta\nu} \frac{2\nu+1}{\chi_{\alpha E}} q_{\alpha}^{(\nu)} \sum_{s'n' sn} D_{s'n'}^{*(\nu)}(\Omega) D_{sn}^{(\nu)}(\Omega) \psi_{\alpha\beta s}^{*(\nu)} \psi_{\alpha\beta s}^{(\nu)} Y_{n'}^{*(\nu)}(g_0) Y_n^{(\nu)}(g) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\alpha}}\right) dg dg_0 = \\
&= 2 \sum_{\alpha\beta\nu} \frac{2\nu+1}{\chi_{\alpha E}} q_{\alpha}^{(\nu)} \sum_{l'=0}^{\infty} i^{l'} j_{l'}(Qb) \sum_{m'=-l'}^{l'} \sum_{s'n'} Y_{m'}^{(l')}(\Lambda) D_{s'n'}^{(\nu)}(\Omega) \psi_{\alpha\beta s}^{(\nu)} \int Y_{m'}^{(l')}(g_0) Y_{n'}^{*(\nu)}(g_0) dg_0 \cdot \\
&\cdot \sum_{l=0}^{\infty} (-i)^l j_l(Qb) \sum_{m=-l}^l Y_m^{*(l)}(\Lambda) D_{sn}^{*(\nu)}(\Omega) \psi_{\alpha\beta s}^{*(\nu)} \int Y_m^{*(l)}(g) Y_n^{(\nu)}(g) dg \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\alpha}}\right) = \\
&= 2 \sum_{\alpha\beta\nu} \frac{2\nu+1}{\chi_{\alpha E}} q_{\alpha}^{(\nu)} i^{\nu} j_{\nu}(Qb) \sum_{m'=-\nu}^{\nu} Y_{m'}^{(\nu)}(\Lambda) \sum_{s'} D_{s'm'}^{(\nu)}(\Omega) \psi_{\alpha\beta s}^{(\nu)} \delta_{m'n'} \delta_{\nu l'} \cdot \\
&(-i)^{\nu} j_{\nu}(Qb) \sum_{m=-\nu}^{\nu} Y_m^{(\nu)*}(\Lambda) \sum_s D_{sm}^{(\nu)*}(\Omega) \psi_{\alpha\beta s}^{(\nu)*} \delta_{mn} \delta_{\nu l} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\alpha}}\right),
\end{aligned} \tag{5.2.2}$$

получаем выражение ПФРН для монокристаллов [131]:

$$I_{inc}(Q, t) = 2 \sum_{\alpha\beta\nu} \frac{2\nu+1}{\chi_{\alpha E}} q_{\alpha}^{(\nu)} j_{\nu}^2(Qb) \left| \sum_{m,s=-\nu}^{\nu} \psi_{\alpha\beta s}^{(\nu)} D_{sm}^{(\nu)}(\Omega) Y_m^{(\nu)}(\Lambda) \right|^2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\alpha}}\right), \tag{5.2.3}$$

где трехмерным углом Ω задана ориентация кристалла в л.с.к. Принимая во внимание преобразование (2.1.2), выражение (5.2.3) упрощается к виду:

$$I_{inc}(Q, t) = 2 \sum_{\alpha\beta\nu} \frac{2\nu+1}{\chi_{\alpha E}} q_{\alpha}^{(\nu)} j_{\nu}^2(Qb) \left| \Psi_{\alpha\beta}^{(\nu)}(\Lambda') \right|^2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\alpha}}\right), \tag{5.2.4}$$

где функции $\Psi_{\alpha\beta}^{(\nu)}(\Lambda')$ являются базисными функциями точечной группы симметрии движения молекулы. Аргументом $\Lambda' \equiv (\theta, \varphi)$ этой функции определяется ориентация вектора отдачи \mathbf{Q} в кристаллографической системе координат, в которой была определена ранее группа симметрии

ЗМД. Искомая функция некогерентного рассеяния нейтронов вычисляется при помощи фурье-преобразования ПФРН по формуле (5.1.2) в виде суммы двух вкладов в рассеяние:

$$S_{\text{inc}} = S_{\text{inc}}(\text{elast}) + S_{\text{inc}}(\text{q-elast}), \quad (5.2.5)$$

Один из них – вклад $S_{\text{inc}}(\text{elast})$ не зависит от передачи энергии молекулярной системе. Он называется функцией упругого рассеяния. Другой вклад $S_{\text{inc}}(\text{q-elast})$ называется функцией квазиупругого рассеяния. При помощи функции квазиупругого рассеяния описывается спектральное распределение интенсивности обмена энергией между нейтронным потоком и молекулами для различных векторов отдачи. Для монокристаллического образца эти функции удобно представить в виде:

$$S_{\text{inc}}(\text{elast}) = 2 \sum_{\nu=0}^{\infty} \sum_{\alpha} (2\nu+1) q_{\alpha=0}^{(\nu)} j_{\nu}^2(Qb) \left| \Psi_{\alpha=0}^{(\nu)}(\Lambda') \right|^2 \delta(\omega) \quad (5.2.6)$$

и

$$S_{\text{inc}}(\text{q-elast}) = \frac{2}{\pi} \sum_{\nu=1}^{\infty} \sum_{\alpha \neq 0} \sum_{\beta} \frac{(2\nu+1)}{\chi_{\alpha E}} q_{\alpha}^{(\nu)} j_{\nu}^2(Qb) \left| \Psi_{\alpha\beta}^{(\nu)}(\Lambda') \right|^2 \frac{\tau_{\alpha}}{1 + \omega^2 \tau_{\alpha}^2}, \quad (5.2.7)$$

где индекс $\alpha = 0$ означает принадлежность характеризуемой величины к тождественному представлению и $\delta(\omega)$ – дельта-функция Дирака, равная ∞ при $\omega = 0$ и $\delta(\omega) = 0$ при $\omega \neq 0$. В порошках соответственно имеем:

$$S_{\text{inc}}(\text{elast}) = \frac{1}{2\pi} \sum_{\nu=0}^{\infty} \sum_{\alpha} (2\nu+1) q_{\alpha=0}^{(\nu)} j_{\nu}^2(Qb) \delta(\omega) \quad (5.2.8)$$

и

$$S_{\text{inc}}(\text{q-elast}) = \frac{1}{2\pi^2} \sum_{\nu=1}^{\infty} \sum_{\alpha \neq 0} (2\nu+1) q_{\alpha}^{(\nu)} j_{\nu}^2(Qb) \frac{\tau_{\alpha}}{1 + \omega^2 \tau_{\alpha}^2}. \quad (5.2.9)$$

5.3. Обсуждение и сравнение с экспериментом

Рассмотрим основные выводы и следствия из результатов, представленных аналитическими выражениями (5.2.6) – (5.2.9).

При помощи теории некогерентного рассеяния нейтронов в молекулярных кристаллах, развитой в рамках модели МРУС, установлена взаимно однозначная связь между физической природой различных вкладов в рассеяние и групповыми свойствами симметрии движения молекулы (ядерных векторов). Дано аналитическое разграничение между источниками вкладов: упругий компонент рассеяния возникает всякий раз, когда ядерный вектор преобразуется в акте движения по симметрии тождественного неприводимого представления. При неупругом рассеянии ядерный вектор преобразуется по симметрии нетождественных неприводимых представлений.

Для монокристаллов формулами (5.2.6) – (5.2.7) предсказывается анизотропия функций рассеяния. Для большей доступности теоретических результатов, формулы (5.2.6) – (5.2.7) целесообразно представить в аналитической форме. Все необходимые для этого справочные сведения имеются в литературе [132 – 136, 149] и компьютерных программах, например, Математика™, Маткад™, Table Curve 3D™. Ввиду громоздкости окончательных выражений, ниже показан лишь промежуточный этап вычисления функции упругого рассеяния $S_{inc}(elast)$ для самого простого примера – группы вращения октаэдра O :

$$S_{inc}(elast) = \delta(\omega) \left\| \frac{1}{4\pi^2} j_0^2(Qb) + \right. \\ \left. + \frac{3}{8\pi} q_0^{(4)} j_4^2(Qb) \left| \sqrt{14} Y_0^{(4)}(\theta, \varphi) + \sqrt{5} \left[Y_{-4}^{(4)}(\theta, \varphi) + Y_4^{(4)}(\theta, \varphi) \right] \right|^2 + \right.$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{13}{16\pi} q_0^{(6)} j_6^2(Qb) \left| \sqrt{2} Y_0^{(6)}(\theta, \varphi) - \sqrt{7} \left[Y_{-4}^{(6)}(\theta, \varphi) + Y_4^{(6)}(\theta, \varphi) \right] \right|^2 + \\
& + \frac{17}{384\pi} q_0^{(8)} j_8^2(Qb) \left\{ \left| 3\sqrt{22} Y_0^{(8)}(\theta, \varphi) + 2\sqrt{7} \left[Y_{-4}^{(8)}(\theta, \varphi) + Y_4^{(8)}(\theta, \varphi) \right] + \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + \sqrt{65} \left[Y_{-8}^{(8)}(\theta, \varphi) + Y_8^{(8)}(\theta, \varphi) \right] \right|^2 \right\} + \dots \Bigg\}, \quad (5.3.1)
\end{aligned}$$

где функции $Y_m^{(\nu)}(\theta, \varphi)$ – компоненты сферических гармоник, $j_\nu(Qb)$ – сферические функции Бесселя 1-го рода и ν – ранг функций. При современном уровне развития программно-вычислительных средств нет необходимости далее упрощать формулы, подобные (5.3.1), поскольку сферические функции и функции Бесселя являются встроенными функциями компьютерных программ.

На рисунке 5.3.1 (*a – z*) изображены графики функций упругого рассеяния $S_{\text{inc}}(\text{elast})$ в монокристаллах, построенные по формуле (5.2.6) для некоторых, достаточно часто встречающихся типов симметрии молекулярного движения О, Т, C_3 и C_2 . Функции $S_{\text{inc}}(\text{elast})$ представлены в относительных единицах в виде зависимости от одного угла φ или θ и произведения Qb , где φ – азимутальный угол для групп О и Т (фигуры *a* и *b*), θ – полярный угол для аксиальных групп C_3 и C_2 (фигуры *в* и *z*), Q – модуль волнового вектора отдачи и b – модуль радиус-вектора рассеивающего ядра. Для групп кубической сингонии полярный угол принят, равным $\theta = 45^\circ$. В этом случае при изменении угла φ все ориентации куба поочередно устанавливаются параллельно вектору **Q**. Для групп аксиальной симметрии рассеяние не зависит от азимутального угла φ . Графики построены для значений волнового вектора отдачи, удовлетворяющих условию: $0 \leq Q \leq 8/b$. Динамические веса заторможенных состояний приняты, равными их статическим значениям.

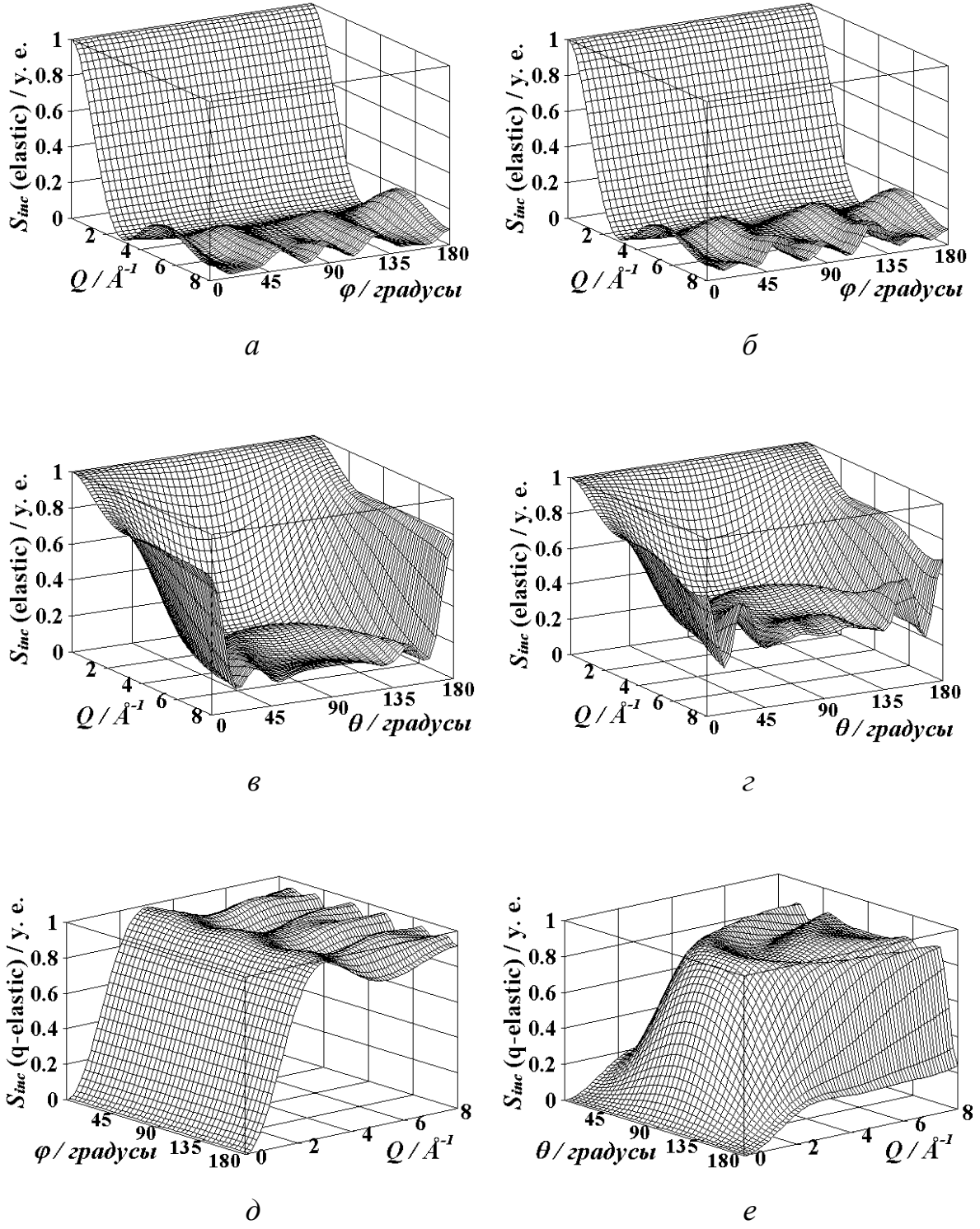
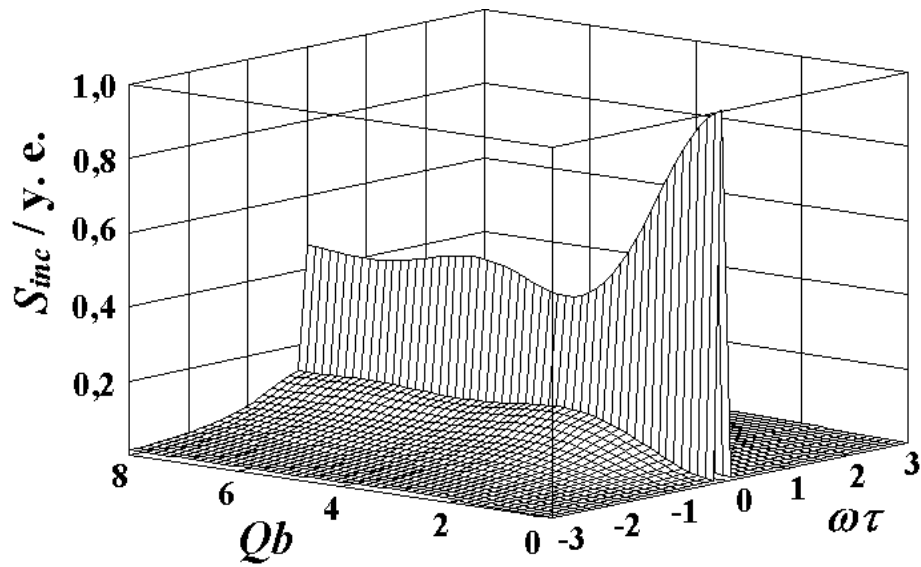
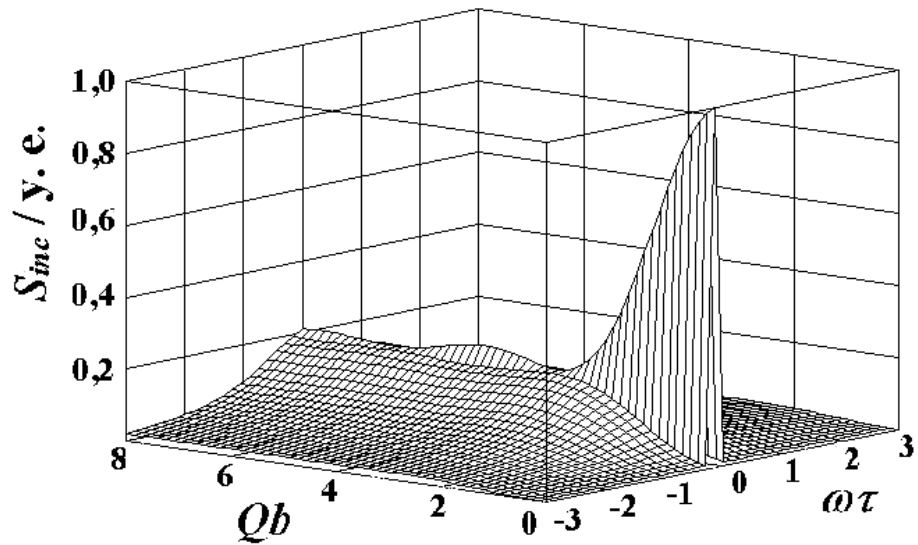


Рис 5.3.1. Угловые зависимости функций упругого (*a* – *г*) и квазиупругого (*д* – *е*) некогерентного рассеяния нейтронов в молекулярных монокристаллах, симметризованные по группам точечной симметрии ЗМД октаэдра (*a*), тетраэдра (*б*, *д*), группы C_3 (*в*, *е*) и группы C_2 (*г*), для начальных значений волновых векторов отдачи: $0 \leq Q \leq 8/b$.



a



б

Рис. 5.3.2 Графики функции некогерентного рассеяния нейтронов S_{inc} в молекулярных поликристаллах, для которых симметрия ЗМД описывается точечной группой симметрии C_3 (a) и непрерывной группой симметрии O^{3+} (б). Кривые построены для упругой и квазиупругой составляющих рассеяния по формулам (5.2.8) и (5.2.9). ($0 \leq Q \leq 8/b$). Масштаб – произвольный для функций рассеяния, Q – модуль волнового вектора отдачи, b – модуль радиус-вектора ядра, ω – энергия рассеяния в частотных единицах, τ – среднее время корреляции движения вектора \mathbf{b} .

Графики интенсивности квазиупругого рассеяния для групп тетраэдра Т и аксиальной симметрии C_3 показаны на рисунке 5.3.1 (d и e). При построении этих графиков возможное различие симметризованных времен корреляции не учитывалось. Что касается графического изображения относительной интенсивности квазиупругого рассеяния, то они получаются достаточно просто: путем горизонтального отражения графиков, построенных для упругого рассеяния. Этот вывод следует из закона сохранения полного числа частиц, участвующих в рассеянии.

Сравнивая фигуры, изображенные на рисунке 5.3.1, следует отметить более развитую анизотропию рассеяния для групп аксиальной симметрии. В кристаллах со структурными нарушениями следует учитывать в формулах (5.2.6) – (5.2.9) отличие динамических весов от их статических значений. Тогда количество анизотропных форм становится бесконечно большим. Однако ясно одно, что анизотропия рассеяния в случае аксиальных групп симметрии движения существенно отличается от таковой для кубических групп. Упругое рассеяние имеет максимум для продольной ориентации оси симметрии движения ядерного вектора по отношению к волновому вектору падающих нейтронов в случае аксиальных групп симметрии движения. Квазиупругое рассеяние в такой ориентации – минимальное. Для кубических групп симметрии движения не имеется резко выраженного экстремума в упругом или квазиупругом рассеянии.

Описание рассеяния в молекулярных поликристаллах и жидкостях дается выражениями, полученными для поликристаллов (5.2.8), (5.2.9). На рисунке 5.3.2 (a) показан пример теоретического спектра некогерентного рассеяния нейтронов $S_{\text{inc}} = S_{\text{inc}}(Qb, \omega\tau)$ в поликристалле. График построен в произвольных единицах согласно формулам (5.2.5), (5.2.8), (5.2.9). Интенсивность рассеяния является функцией энергии рассеяния $\hbar\omega$ и модуля волнового вектора отдачи Q . Группа симметрии движения ядерных

векторов представлена на рисунке 5.3.2 (а) геометрической группой C_3 тригональной сингонии. Динамические веса заторможенных состояний молекул приняты равными их статическим значениям в соответствии с условием (1.2.15). Интенсивность квазиупругого рассеяния показана в виде единственного лоренциана с полушириной, равной τ^{-1} , где τ среднее время между двумя последовательными актами движения. В целях удобства исполнения графиков, значения горизонтальных осей $\hbar\omega$ и Q заменены безразмерными произведениями $\omega\tau$ и Qb . Фактор Дебая – Уоллера не учитывается. Можно видеть из рисунка 5.3.2 (а), что упругий вклад в рассеяние (центральная фигура, соответствующая $\omega = 0$) не убывает до нуля при возрастании модуля волнового вектора отдачи, как это следует для диффузионной модели молекулярного вращения (рис. 5.3.2 (б)).

На рисунке 5.3.3 показаны графики функций упругого рассеяния $S_{\text{inc}}(\text{elast})$ в порошках в виде их зависимости от модуля вектора отдачи Q (точнее, от произведения Qb) для различных точечных групп геометрической симметрии чистого вращения ядерного вектора: 1 – C_2 , 2 – C_3 , 3 – C_4 , 4 – C_6 , 5 – Т и 6 – О. Отмечается близкое расположение кривых 1 – 4 для значений $Qb < 2$. То же самое происходит с кривыми 5 и 6. Однако совокупность графиков 1 – 4 находится на значительном удалении от графиков 5 – 6. В окне рисунка 5.3.3 показан график для квадрата сферической функции Бесселя 1-го рода нулевого порядка $j_0^2(Qb)$, совпадающий с функцией упругого рассеяния для модели изотропного диффузионного вращения молекулы. Если бы этот график был построен в основном окне, то он совпал бы с кривыми 5 и 6 вплоть до значений $Qb = 2,5$. Таким образом, графиками рисунка 5.3.3 теоретически предсказывается экспериментально наблюдаемый факт, что в порошках даже при помощи метода рассеяния нейтронов трудно отличить ЗМД кубической симметрии от ЗМД сферической симметрии вращения.

В экспериментальных исследованиях могут оказаться полезными явные выражения зависимостей 1 – 6, изображенных на рисунке 5.3.3. Принимая во внимание, что для групп идеальной геометрической симметрии динамические веса $q_{\alpha}^{(\nu)}$ сводятся к их статическим значениям (1.1.8), выражение (5.2.8) принимает вид:

$$S_{\text{inc}}(\text{elast}) = \frac{1}{2\pi} \sum_{\nu=0}^{\infty} \sum_{\alpha} \chi_{\alpha E} j_{\nu}^2(Qb) \delta_{\alpha, \alpha=0} \delta\omega = \frac{1}{2\pi} \sum_{\nu=0}^{\infty} n_{\alpha=0}^{(\nu)} j_{\nu}^2(Qb) \delta\omega, \quad (5.3.2)$$

где $n_{\alpha=0}^{(\nu)} \equiv \sum_{\alpha} \chi_{\alpha E} \delta_{\alpha, \alpha=0}$ обозначает число тождественных представлений в приводимом представлении $D^{(\nu)}$. Для абстрактных групп чистого вращения эти числа приведены в таблице 5.3.1 вплоть до ранга $\nu = 8$ [141 – 143, 156].

Таблица 5.3.1. Число тождественных неприводимых представлений $n_{\alpha=0}^{(\nu)}$ ранга $\nu \leq 8$ для некоторых кристаллографических точечных групп симметрии чистого вращения.

число тождественных представлений										$n_{\alpha=0}^{(\nu)}$
ранга ν для некоторых групп симметрии чистого вращения										
ν		0	1	2	3	4	5	6	7	8
точечные группы	C_2	1	1	3	3	5	5	7	7	9
	C_3	1	1	1	3	3	3	5	5	5
	C_4	1	1	1	1	3	3	3	3	5
	C_6	1	1	1	1	1	1	3	3	3
	D_2	1	0	2	1	3	2	4	3	5
	D_3	1	1	1	1	2	1	3	2	3
	D_4	1	0	1	0	2	1	2	1	3
	D_6	1	0	1	0	1	0	2	1	2
	T	1	0	0	1	1	0	2	1	1

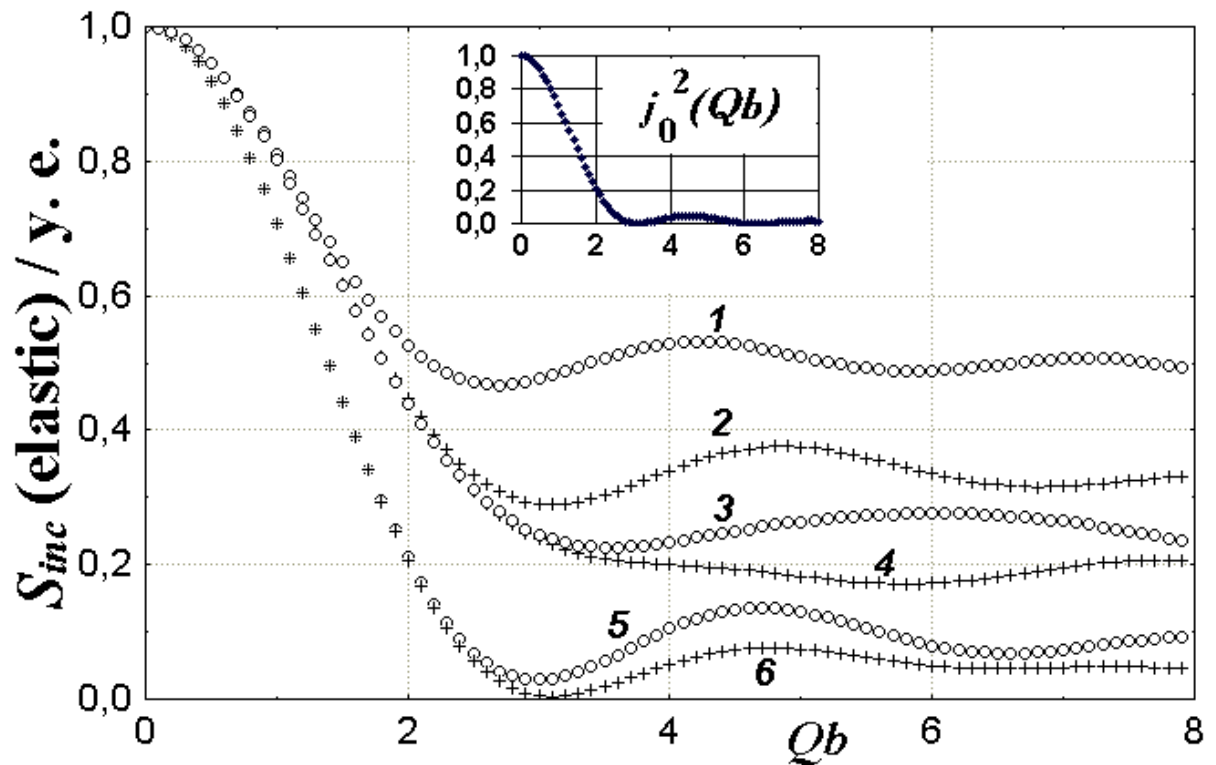


Рис. 5.3.3. Графики нормированных функций упругого некогерентного рассеяния нейтронов $S_{inc}(\text{elast})$ в молекулярных поликристаллах для групп симметрии ЗМД, описывающихся в рамках модели МРУС абстрактными точечными группами симметрии C2 – кривая 1, C3 – кривая 2, C4 – кривая 3, C6 – кривая 4, T – кривая 5 и O – кривая 6. График в окне соответствует функции $S_{inc}(\text{elast})$ для модели изотропной вращательной диффузии.

В литературе накоплен обширный экспериментальный материал по исследованиям молекулярных движений в кристаллах и жидкостях методом некогерентного рассеяния нейтронов [29, 193, 195 – 1986, 201 – 210, а также ссылки в 29]. Результаты этих исследований подтверждают справедливость развитых здесь теоретических положений. В качестве иллюстрации эффективности новой теории проведем критическое обсуждение экспериментальных данных по упругому рассеянию нейтронов в порошке гидросульфата рубидия RbHS. Экспериментальные данные представлены на рисунке 5.3.4 сплошными ($T = 373 \text{ K}$) и

открытыми ($T = 393\text{ K}$) кружками и обозначены буквой a [29]. Это – как раз тот случай, когда амплитуда квазиупругого рассеяния не убывает до нуля для больших волновых векторов отдачи и, следовательно, модель МВД не может быть использована в качестве модели ЗМД.

В окне рисунка показан график соответствия между наблюдаемыми значениями функции упругого рассеяния в данном кристалле S_{observ} и предсказанными по экстраполяционной формуле (5.3.3) S_{predic} .

Структура кристалла отождествляется со структурой тригонально-искаженной решетки NaCl. Предполагается, что анионы SH^- находятся в узлах куба, а химическая связь направлена вдоль оси $[1,1,1]$. Протонный вектор \mathbf{b}_{SH} , берущий свое начало на атоме серы, подвижен в этом веществе и может совершать заторможенные вращения. Прежний теоретический анализ был сделан в рамках модели МФУС в предположении, что вектор \mathbf{b}_{SH} совершает вращательные перескоки между 2-мя (кривая δ) и 8-ю (кривая ϵ) фиксированными положениями. Из рис. 5.3.4 видно, что эти теоретические кривые заметно расходятся с экспериментальными данными. Тем не менее, поскольку кривая (δ) расположена ближе к экспериментальным точкам, авторами эксперимента был сделан вывод о том, что движение протонного вектора происходит посредством угловых скачков между двумя диаметрально противоположными положениями равновесия.

Результаты расчетов, выполненные нами по формуле 5.3.2 с привлечением числовых данных, взятых из таблицы 5.3.1, представлены кривыми $\varepsilon - \zeta$ на этом же рисунке. Кривые построены в предположении, что вектор \mathbf{b}_{SH} совершает заторможенное движение согласно модели МРУС и симметрия движения описывается абстрактными группами точечной симметрии чистого вращения C_2 (кривая ε), C_3 (кривая δ), C_4 (кривая ϵ), C_6 (кривая ζ) и тетраэдра T (кривая ζ). Длина вектора \mathbf{b}_{SH} принята нами, равной стандартной длине химической связи S–H: $b_{\text{SH}} =$

1,325 Å (1 Å = 10⁻¹⁰ м). Сравнивая все теоретические кривые (б) – (з), полученные в рамках присутствия идеальной геометрической симметрии ЗМД, с расположением экспериментальных точек *a*, можно сказать, что ни одна из этих кривых не удовлетворяет экспериментальным данным. Этот факт подтверждает справедливость наших выводов о недостаточности теорий ЗМД, основанных на применении принципов идеальной геометрической симметрии для описания экспериментов по спектроскопии ЗМД в твердых телах.

Согласно развитой здесь теории, в которой учитывается влияние окружения на движение, в выражении (5.3.2) коэффициенты $n_{\alpha=0}^{(\nu)}$ являются подгоночными параметрами. Тогда в согласии с условием нормировки $\sum_{\alpha} n_{\alpha}^{(\nu)} = 2\nu + 1$ каждый из коэффициентов $n_{\alpha=0}^{(\nu)}$ может принимать значения в пределах от 0 до $2\nu+1$. С учетом этого, экстраполяция экспериментальных точек *a* (рис. 5.3.4) формулой (5.3.2) по методу Ньютона приводит к следующему результату:

$$S_{\text{inc}}(\text{elast}) \approx \frac{1}{2\pi} \left[j_0^2(Qb) + 0,37 j_1^2(Qb) + 1,45 j_2^2(Qb) + \right. \\ \left. + 2,56 j_3^2(Qb) + 7,96 j_4^2(Qb) \right] \delta\omega. \quad (5.3.3)$$

Компьютерное моделирование было сделано при помощи программы “Statistica™ 5.0”. Слагаемые 5-го и выше ранга в разложении (5.3.3) были отброшены (ввиду незначительности их вклада для области $0 < Q < 2,5$). В окне рис. 5.3.4 показан график соответствия между наблюдаемыми значениями функции упругого рассеяния в данном кристалле S_{observ} и предсказанными S_{predic} по экстраполяционной формуле (5.3.3).

Коэффициенты $n_{\alpha=0}^{(\nu)}$, взятые из экстраполяционной формулы (5.3.3) и вычисленные для абстрактных групп точечной симметрии C_2 , C_3 и C_4 (табл. 5.3.1), помещены в табл. 5.3.2. Сравнивая эти значения можно сделать заключение о приближенной группе симметрии заторможенного движения ионов SH^- , в качестве которой лучше всего подходит группа C_2 , и во вторую очередь, – группа C_3 , что согласуется с выводом авторов экспериментальной работы [29] о перескоках протонов между двумя диаметрально противоположными ориентациями.

Значительное расхождение теоретических результатов, вычисленных в рамках геометрических принципов инвариантности, от экспериментальных данных, свидетельствует о сложном характере движения протонных векторов в данном кристалле и что в рамках чисто геометрической симметрии невозможно дать его описание. Напрашивается вывод о том, что имеет место искажение позиционной симметрии ионов SH^- . По результатам сравнения различных теоретических кривых рисунка 5.3.4 с расположением экспериментальных точек a и числовых данных (табл. 5.3.2) видно, что это искажение носит тригональный характер, если симметрии движения ионов SH^- поставить в соответствие согласно модели МРУС геометрическую группу симметрии C_2 .

Подведем некоторые итоги пятой главы. В рамках модели расширенных угловых скачков, принятой в качестве модели заторможенного молекулярного движения, развита теория формы линии спектров некогерентного рассеяния нейтронов в молекулярных кристаллах и жидкостях. Она позволяет получить количественную информацию о временах корреляции молекулярного движения, симметрии движения и позиции молекулы по экспериментальным спектрам рассеяния в монокристалле. Установлена природа упругого остаточного рассеяния для больших значений волнового вектора отдачи. Показано, что рассеяние нейтронов во всех молекулярных кристаллах является анизотропным. Для

кристаллов, включающих только кубические группы симметрии молекулярного движения, эта анизотропия слабо выражена. Функция некогерентного рассеяния нейтронов, полученная в рамках модели вращательной диффузии молекул, вытекает из функции некогерентного рассеяния нейтронов, предложенной в данной работе, путем предельного перехода в симметрии движения ядерного вектора от конечных кубических групп вращения к непрерывной группе симметрии трехмерного вращения.

Пример анализа экспериментальных данных по рассеянию нейтронов в порошке гидросульфата рубидия, является наглядным доказательством того, что обычные экспериментальные исследования по спектроскопии порошков не являются достаточными для получения всей полноты информации о динамике молекулы в конденсированных средах. Нужны экспериментальные данные, полученные на монокристаллических образцах.

Материалы главы опубликованы в работах [123, 129 – 131, 133 – 136].

Таблица 5.3.2. Значения коэффициентов $n_{\alpha=0}^{(\nu)}$, взятых из экстраполяционной формулы (5.3.3) и таблицы 5.3.1.

	$n_{\alpha=0}^{(\nu)}$				
	$\nu = 0$	$\nu = 1$	$\nu = 2$	$\nu = 3$	$\nu = 4$
Ф-ла (5.3.3)	1	0,37	1,45	2,56	7,96
Группа C_2	1	1	3	3	5
Группа C_3	1	1	1	3	3
Группа C_4	1	1	1	1	3

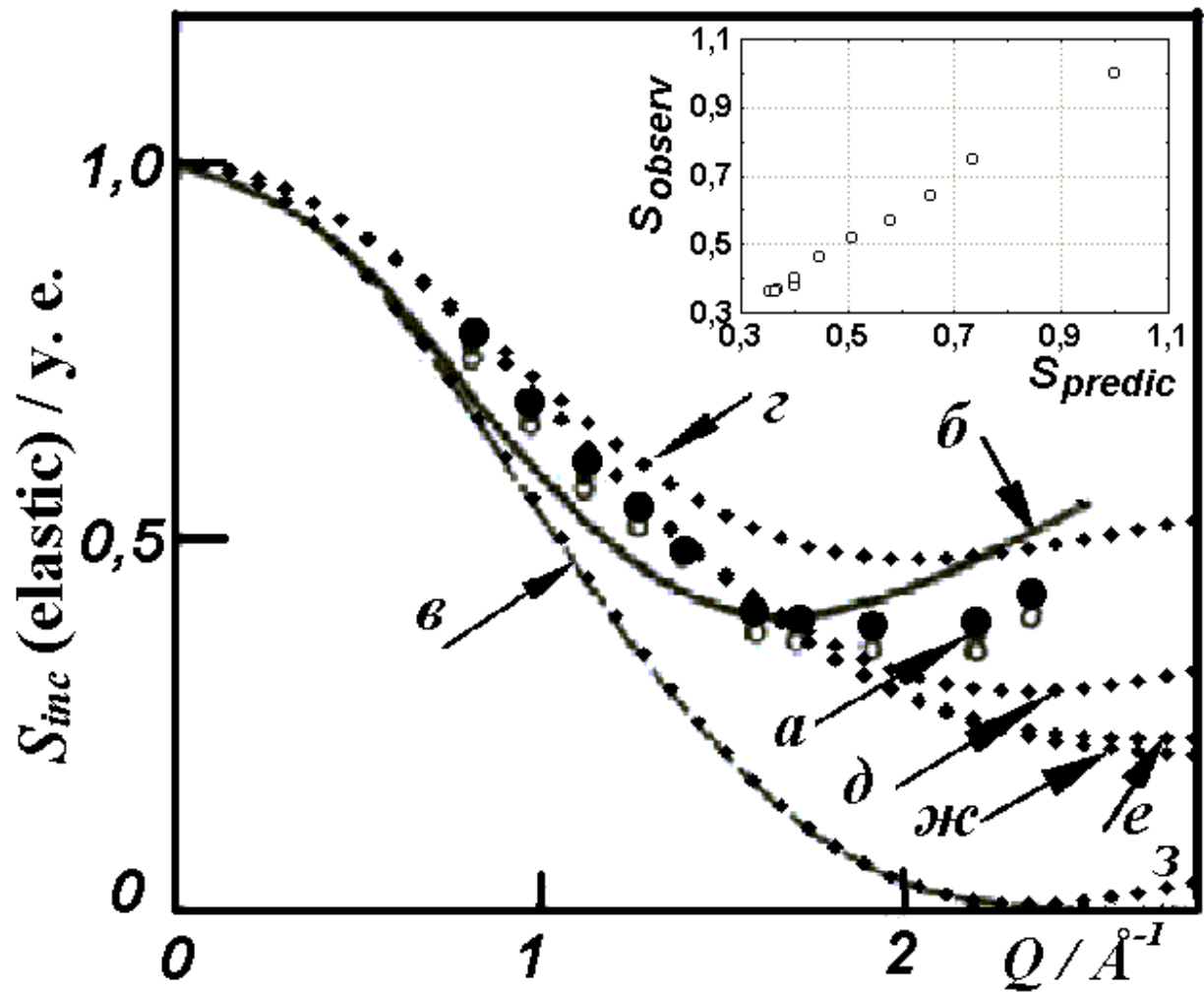


Рис. 5.3.4. Графики экспериментальных (а) и теоретических (б – з) функций упругого некогерентного рассеяния нейтронов в поликристалле RbSH. Светлые и темные кружки а – экспериментальные данные в интервале температур $373 \text{ K} \leq T \leq 393 \text{ K}$ [29]. Теоретические кривые получены в рамках модели МФУС для перескоков протонного вектора между 2 и 8 эквивалентными ориентациями – б и в [29] и МРУС для групп симметрии ЗМД соответственно C_2 , C_3 , C_4 , C_6 и октаэдра О – з, д, е, ж и з ($b_{SH} = 1,325 \text{ \AA}$, $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты, научная и практическая значимость

1. Теоретические результаты

- Разработана единая теория локального заторможенного движения малых молекул в кристаллах. Она пригодна для описания случайного движения молекул, происходящего в виде их вращения, внутримолекулярного атомного обмена и изменения конформационного состояния. Теория основана на оригинальной физической модели – модели расширенных угловых скачков, которая отличается от существующих моделей полнотой охвата микроскопических характеристик случайного движения молекул.
- Получены аналитические выражения автокорреляционных функций компонентов единичных сферических тензоров, симметризованные по 32 кристаллографическим точечным группам.
- Получены новые теоретические соотношения, предназначенные для описания в молекулярных конденсированных средах
 - формы линии инфракрасного поглощения света,
 - формы линии комбинационного и релеевского рассеяния света,
 - частотного спектра диэлектрической проницаемости,
 - скоростей ядерной магнитной спин-решеточной релаксации и
 - спектров некогерентного рассеяния нейтронов.
- Развита методика расчета относительной вероятности физических поворотов молекулярных векторов и определения позиционной симметрии молекул по результатам спектроскопических экспериментов в монокристаллах.

- Установлена логическая связь между симметрией заторможенных состояний молекулы и различными вкладами в некогерентное рассеяние нейтронов: упругому рассеянию ставится в соответствие движение ядерных векторов, обладающее симметрией тождественного представления, а квазиупругое рассеяние происходит в случае, когда это движение имеет симметрию нетождественных неприводимых представлений.
- Показано, что в присутствии заторможенного молекулярного движения в конденсированных средах интенсивность упругого рассеяния нейтронов не исчезает для больших векторов отдачи.
- Дано теоретическое обоснование экспериментально наблюдающимся фактам остаточной дисперсии на высоких частотах в диэлектрической релаксации и "замедления" скорости спин-решеточной релаксации протонов в симметричных молекулярных фрагментах.

2. Результаты экспериментальных приложений

- Новая теория ЗМД апробирована на примере количественного описания экспериментальных температурных зависимостей времен спин-решеточной релаксации протонов в моно- и поликристаллическом образцах хлорида аммония NH_4Cl и ядер дейтерия в поликристалле ND_4Cl . Получены количественные данные о микроскопических деталях движения и позиционной симметрии катионов аммония в NH_4Cl . Установлено, что в упорядоченной фазе вещества имеет место тетрагональное искажение тетраэдрической позиции катионов аммония.
- Предложено количественное описание экспериментальных данных по релаксации протонов метильных и аминных фрагментов (CH_3 - и NH_3 -атомных групп) в 63 молекулярных и ионных поликристаллах, не получивших ранее адекватной интерпретации.

- Дано теоретическое обоснование экспериментальному факту равенства времен корреляции ЗМД малых молекул жидкости вне зависимости от того, получены они посредством измерений при помощи физических величин – тензоров 1-го или 2-го ранга.
- Показано на примерах конкретных экспериментальных поляризованных спектров КРС, что новые теоретические выражения формы линии в молекулярной спектроскопии находятся в согласии с сайт-симметричным подходом к анализу молекулярных спектров и они могут быть использованы для описания угловой зависимости внутренних мод колебательных полос в ионно-молекулярных и молекулярных кристаллах.
- Развита методика получения количественной информации о симметрии позиции ядер в молекулярных поликристаллах на примере расчета относительной интенсивности упругого некогерентного рассеяния нейтронов в порошке гидросульфата рубидия RbHS.

3. Научная и практическая значимость

➤ Практическая значимость работы определяется ее направленностью на улучшение теоретического описания формы спектральных линий в конденсированных молекулярных средах:

- предложен единый способ описания случайных локальных молекулярных движений и, как следствие, интенсивностей экспериментальных спектров в кристаллах и жидкостях;
- новые теоретические соотношения представлены в аналитической форме, и приведены примеры их практического применения. Значения расчетных констант табулированы или даны методики их расчета;
- повышена информативность спектроскопических методов изучения структуры и молекулярной подвижности в кристаллах и жидкостях.

➤ Материалы диссертации представляют интерес в научном плане для специалистов по кристаллофизике, кристаллографии, химической физике и физике конденсированного состояния. Они окажутся полезными для химиков, биологов, фармацевтов и медиков, изучающих свойства веществ и организмов на молекулярном уровне.

➤ Материалы диссертации могут быть использованы в учебных целях в качестве лекционных спецкурсов по физике конденсированных молекулярных сред, на спецпрактикуме по молекулярной спектроскопии конденсированных сред, а также в качестве отдельных разделов в общих лекционных курсах по кристаллофизике, физике диэлектриков, теории рассеяния, практическому применению теории групп и корреляционного анализа в физике.

ЛИТЕРАТУРА

1. Най Дж. Физические свойства кристаллов. – М.: Мир. – 1967. – 385 с.
2. Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. – М.: Наука. – 1971. – 207 с.
3. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. – М.: Наука. – 1978. – 792 с.
4. Сиротин Ю. И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики. – М.: Наука. – 1979. – 640 с.
5. Wyckoff R. W. G. Crystal structures. – N. Y.: Interscience Publishers, Inc. – 1951. – 751 p.
6. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. – М.: Изд. АН СССР. – Собр. избр. трудов. – 1959. – Т. 3. – 460 с.
7. Hilt R. I. and Hubbard P. S. Nuclear magnetic relaxation of three spin system undergoing hindered rotations. // Phys. Rev. A. – 1964. – V. 134. – P. 392 – 398.
8. Watton A. Nuclear spin–lattice relaxation from hindered rotations in dipolar solids. // Phys. Rev. B. – 1978. – V. 17. – P. 945 – 951.
9. Вилков Л. В., Пентин Ю. А. Физические методы исследования в химии. – М.: Высшая школа. – 1987. – 368 с.
10. Дебай П. Полярные молекулы. – М.–Л.: ГНТИ. – 1934. – 231 с.
11. Браун В. Диэлектрики. – М.: ИИЛ. – 1961. – 326 с.
12. Коффи У., Ивенс М., Григолини П. Молекулярная диффузия и спектры. – М.: Мир. – 1987. – 381 с.
13. Валиев К. А., Эскин Л. Д. О вращательной диффузии молекул и рассеянии света в жидкостях. 1. Сферические молекулы. // Оптика и спектроскопия. – 1962. – Т. 12. – Вып. 6. – С. 758 – 764.
14. Валиев К. А. К теории ширины линий колебательных спектров молекул в жидкостях. Влияние вращения молекул на ширину линий инфракрасного поглощения. // Оптика и спектроскопия. Сб. Молекулярная спектроскопия. – М.–Л.: Наука. – 1963. – Т. 2. – С. 98 – 103.

15. Раков А. В. Исследование броуновского поворотного движения молекул веществ в конденсированном состоянии методами комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения. // Исследования по молекулярной спектроскопии. Труды физического института им. П. Н. Лебедева. – М.: Наука. – 1964. – Т. 27. – С. 111 – 149.
16. Фабелинский И. Л. Молекулярное рассеяние света. – М.: Наука. – 1965. – 245 с.
17. Андерсон А. Применение спектров комбинационного рассеяния. – М.: Мир. – 1977. – 586 с.
18. Bloembergen N., Purcell E. M., and Pound R. V. Relaxation effect in nuclear magnetic resonance absorption. // Phys. Rev. – 1948. – V. 73. – P. 679 – 712.
19. Абрагам А. Ядерный магнетизм. – М.: ИЛ. – 1963. – 551 с.
20. Леше А. Ядерная индукция. – М.: ИЛ. – 1963. – 684 с.
21. Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса. – М.: Мир. – 1967 – 324 с.
22. Лотфуллин Р. Ш. Влияние динамики движения молекул в кристалле на спектральные параметры ЯКР, ЯМР и ЭПР. // Изв. АН СССР., сер. физ. – 1978. – Т. 42. – №. 10. – С. 2018 – 2054.
23. Уо Дж. Новые методы ЯМР в твердых телах. – М.: Мир. – 1978. – 179 с.
24. Хеберлен У., Меринг М. ЯМР высокого разрешения в твердых телах. – М.: Мир. – 1980. – 504 с.
25. Вашман А. А., Пронин И. С. Ядерная магнитная релаксационная спектроскопия. – М.: Энергоатомиздат. – 1986. – 232 с.
26. Чижик В. И. Ядерная магнитная релаксация. – Л.: Изд. ЛГУ. – 1991. – 254 с.
27. Williams G. Time-correlation functions and molecular motion. // Chem. Soc. Rev. – 1978. – V. 7. – P. 89 – 131.
28. Bée M. Quasi-elastic neutron scattering principles and applications in solid-state chemistry, biology and material science. – Bristol: Adam Hilger. – 1988. – 352 p.

29. Willis B. T. M. Thermal neutron scattering. – Oxford: Oxford University Press. – 1973. – 188 p.
30. Лавси С., Шпрингер Т. Динамические свойства твердых тел и жидкостей. Исследования методом рассеяния нейтронов. – М.: Мир. – 1980. – 491 с. (Пер. с англ. S.W. Lavesey and T. Springer. Dynamics of Solids and Liquids by Neutron Scattering. – Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag. – 1977.)
31. Феллер В. Введение в теорию вероятностей и ее применения. Т. 1, 2. – М.: Мир. – 1984 – 1280 с.
32. Вентцель Е. С. Теория вероятностей. – М.: Высшая школа. – 2001. – 575 с.
33. Bloembergen N. Processes of spin relaxation in two-proton system. // Phys. Rev. – 1956. – V. 104. – P. 1542 – 1548.
34. Иванов Е. Н. Теория вращательного броуновского движения. // ЖЭТФ. – 1963. – Т. 45. – С. 1509 – 1517.
35. Gordon R. G. Molecular motion in infrared and Raman spectra. // Chem. Phys. – 1965. – V. 43. – №. 4. – P. 1307 – 1312.
36. Gordon R. G. Correlation functions for molecular motion. // Advances in Magnetic Resonance. – 1968. – V. 3. – P. 1 – 42.
37. Huntress W. T. Jr. Effects of anisotropic molecular rotational diffusion on nuclear magnetic relaxation in liquids. // J. Chem. Phys. – 1968. – 48. – №. 8. – P. 3524 – 3533.
38. McClung R. E. D. Rotational diffusion of spherical-top molecules in liquids. // J. Chem. Phys. – 1969. – V. 51. – №. 9. – P. 3842 – 3852.
39. Keller B. and Kneubuhl F. Experimental angular correlation functions of molecules in liquids and in crystals. // Helvetica Physica Acta. – 1972. – V. 45. – P. 1127 – 1164.
40. Ivanov E. N. Nuclear magnetic relaxation and random reorientations in molecular crystals. // Phys. Stat. Sol. – 1970. – V. 42. – P. 453 – 458.

- 41.Баширов Ф. И., Попов Ю. Л., Сайкин К. С., Даутов Р. А. Ядерная магнитная релаксация, вызванная случайными переориентациями молекул в кристаллах. // ЖЭТФ. – 1972. – Т. 62. – Вып. 5. – С. 1803 – 1810.
- 42.Бильданов М. М., Баширов Ф. И., Даутов Р. А. Влияние симметрии молекул на их случайные переориентации в твердых телах. // ФТТ. – 1972 – Т. 14. – С. 621 – 623.
- 43.Попов Ю. Л., Гайсин Н. К., Баширов Ф. И., Сайкин К. С., Даутов Р. А. Ориентационная квадрупольная релаксация в ЯМР в кристаллах. // ФТТ. – 1972. – Т. 14. – С. 1396 – 1399.
- 44.Rigny P. Réorientations dans les cristaux moléculaires et fonctions de corrélation. // Physica. – 1972. – V. 59. – P. 707 – 721.
- 45.Бильданов М. М., Зарипов М. Р., Андреев Н. К. Влияние симметрии молекул на скорость магнитной релаксации ядер в твердых телах. // ФТТ. – 1973. – Т. 15. – С. 2253 – 2255.
- 46.Валиев К. А., Иванов Е. Н. Вращательное броуновское движение. // УФН. – 1973. – Т. 109. – №. 1. – С. 31 – 64.
- 47.Ivanov E. N. Rotational displacements in crystals. // J. Stat. Phys. – 1973. – V. 8 – №. 2 – P. 177 – 181.
- 48.Thibaudier C. and Volino F. Calcul de fonction de corrélation pour des modèles réorientationnels par sauts instantanés en utilisant la théorie des groupes. // Mol. Phys. – 1973. – V. 26. – P. 1281 – 1296.
- 49.Иванов Е. Н. Теория релеевского и комбинационного рассеяния света в молекулярных кристаллах. // Опт. и спектр. – 1974. – Т. 37. – Вып. 4. – С. 672 – 679.
- 50.Иванов Е. Н. Теория ядерной спин-решеточной релаксации в молекулярных кристаллах. // ФТТ. – 1975. – Т. 17. – С. 851 – 858.
- 51.Thibaudier C. and Volino F. Reorientations about fixed and mobile axes in molecular systems: a general formalism to calculate correlation functions. // Mol. Phys. – 1975. – V. 30. – P. 1159 – 1164.

52. Volino F. and Dianoux A. J. Neutron incoherent scattering law for diffusion in a potential of spherical symmetry: general formalism and application to diffusion inside a sphere. // *Mol. Phys.* – 1980. – V. 41. – № 2. – P. 271 – 279.
53. Bée M. and Amoureux J. P. Incoherent quasi-elastic neutron scattering from plastic crystals. An approximate method for multiple scattering evaluation. // *Mol. Phys.* – 1980. – V. 41. – № 2. – P. 287–312.
54. Hertz H. G. The problem of intramolecular rotation in liquids and nuclear magnetic relaxation. // *Progress in NMR spectroscopy*. – N. Y.: Pergamon Press. – 1983. – V. 16. – P. 115 – 162.
55. Bée M. Rotational diffusion in a three-dimensional potential: calculation of correlation functions for incoherent neutron scattering law. // *Mol. Phys.* – 1982. – V. 47. – №. 1 – P. 83 – 96.
56. Zimpel Z. and Medycki W. Theory of the effect of random rotational jumps on the nuclear spin-lattice relaxation in solids. // *J. Magn. Res.* – 1991 – V. 92. – P. 377 – 397.
57. Gustafsson S. and Hall B. Group theoretical analysis of nuclear spin relaxation in liquid crystals and molecular solids. // *Mol. Phys.* – 1993. – V. 80. – №. 3. – P. 549 – 582.
58. El Saffar Z. M., Schultz P., and Meyer E. F. Proton magnetic resonance studies of trimethylacetonitrile. // *J. Chem. Phys.* – 1972. – V. 56. – №. 4. – P. 1477 – 1480.
59. Parker R. S. and Schmidt V. H. Dipolar relaxation of ^7Li by hindered rotations $\text{ND}_x\text{H}_{3-x}$ in lithium hidrazinium sulphate. // *J. Magn. Res.* – 1972 – V. 6. – P. 507 – 515.
60. Albert S., Gutowsky H. S., and Ripmester J. A. NMR relaxation studies of solid hexamethylethane and hexamethyldisilane. // *J. Chem. Phys.* – 1972 – V. 56. – №. 3. – P. 1332 – 1336.
61. Albert S., Gutowsky H. S., and Ripmester J. A. On a T_1 and $T_{1\rho}$ study of molecular motion and phase transitions in the tetramethylammonium halides. // *J. Chem. Phys.* – 1972. – V. 56. – №. 7. – P. 3672 – 3676.

62. Kodama T. Proton spin-lattice relaxation and order-disorder transition in ammonium chloride. // J. Magn. Res. – 1972. – V. 7. – P. 137 – 160.
63. Stejskal E. O., Woessner D. E., Farrar T. C. and Gutowsky H.S. Proton magnetic resonance of the CH_3 group. V. Temperature dependence of T_1 in several molecular crystals. // J. Chem. Phys. – 1959. – V. 31. – P. 55 – 68.
64. Anderson J. E. and Slichter W. A. Nuclear spin-lattice relaxation in solid n-alkanes. // J. Phys. Chem. – 1965. – V. 65. – №. 9. – P. 3099 – 3105.
65. O'Reilly D. E. and Tsang T. Deuteron magnetic resonance and proton relaxation times in ferroelectric ammonium sulfate. // J. Chem. Phys. – 1967. – V. 46. – №. 4. – P. 1291 – 1300.
66. Allen P. S. and Cowking A. Nuclear magnetic resonance study of molecular motions in hexamethylbenzene. // J. Chem. Phys. – 1967. – V. 47. – №. 11. – P. 4286 – 4289.
67. Boud M. F. and Hubbard P. S. Nonexponential spin-lattice relaxation of protons in solid CH_3CN and solid solution of CH_3CN in CD_3CN . // Phys. Rev. – 1968. – V. 170. – №. 2. – P. 384 – 390.
68. Зарипов М. Р. Влияние внутримолекулярных движений на ядерную магнитную релаксацию в некоторых органических поликристаллах. Дисс. канд. физ.-мат. наук. – Казань: КФТИ АН СССР. – 1969. – 171 с.
69. O'Reilly D. E., Peterson E. M., and Lammert S. R. Proton magnetic resonance of ammonia at low temperatures. // J. Chem. Phys. – 1970. – V. 52. – №. 4. – P. 1700 – 1703.
70. Michel K. H. Spin-lattice relaxation and molecular reorientations near T_c with application to NH_4Cl . // J. Chem. Phys. – 1973. – V. 58. – P. 142 – 152.
71. Mehring M. and Raber H. Nonexponential spin-lattice relaxation and its orientation dependence in a three-spin system. // J. Chem. Phys. – 1973. – V. 59. – №. 3. – P. 1116 – 1120.
72. Albert S. and Ripmeester J. A. NMR static and rotating frame relaxation studies in solid $\text{Cl}_3\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$. // J. Chem. Phys. – 1973. – V. 59. – №. 3. – P. 1069 – 1073.

73. Kumar A. and Jonson C. S. Jr. Proton spin-lattice relaxation studies of reorienting methyl groups in solids. // J. Chem Phys. – 1974. – V. 60. – № 1. – P. 137 – 146.
74. Андреев Н. К. Тепловые движения координированных групп атомов и ЯМР-релаксация в твердых телах. Автореферат дисс. канд. физ.-мат. наук. – Казань: КГУ. – 1976. – 16 с.
75. Amoureux J. P., Bée M., and Virlet J. Anisotropic molecular reorientations of adamantane in its plastic solid phase: ^1H NMR relaxation study in solid solutions of $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ and $\text{C}_{10}\text{D}_{16}$. // Mol. Phys. – 1980. – V. 41. – №. 2. – P. 313 – 324.
76. Pratt J. C., Watton A., and Petch H. E. Deuteron spin-lattice relaxation from hindered rotations in molecular crystals. // J. Chem. Phys. – 1980. – V. 73. – P. 3542 – 3546.
77. Tang J., Sterna L., and Pines A. Anisotropic spin-lattice relaxation of deuterated hexamethylbenzene. // J. Magn. Res. – 1980. – V. 41. – P. 389 – 394.
78. Eguchi T., Soda G., and Chinara H. Molecular motions in polymorphic forms of ethanol as studied by nuclear magnetic resonance. // Mol. Phys. – 1980. – V. 40. – №. 3. – P. 681 – 696.
79. Yamchi J. and McDowell C. A. NMR investigations of N,N,N',N'-tetramethyl-p-phenylenediamine and its oxidized tetrafluoroborate salts (TMPD) // J. Chem. Phys. – 1981. – V. 75. – №. 3. – P. 1060 – 1068.
80. Христофоров А. В., Баширов Ф. И., Юлдашева Л. К. Влияние пространственной структуры молекулы на внутренние вращения в 2,2,4,4,7,7-гексаметил-2-сила-1,3-диоксепане. // ЖСХ. – 1985. – Т. 26. – №. 5. – С. 180 – 181.
81. Eguchi T. and Chinara H. ^1H spin-lattice relaxation in solid methyl chloride. // J. Magn. Res. – 1988. – V. 76. – P. 143 – 148.

82. Mallory F. B., Mallory C. W., Conn K. G., and Beekman P. A. Methyl reorientation in methylphenanthrenes – II. Solid state proton spin-lattice relaxation in the 1-CH₃, 9-CH₃ and 1-CD₃, 9-CD₃ systems. // J. Phys. Chem. Solids. – 1991. – V. 51. – P. 129 – 134.
83. Ganesan K., Damle R., and Ramakrishna J. NMR study of molecular dynamics in hidrazinium phosphates. // J. Phys. Chem. Solids. – 1991. – V. 51. – P. 297 – 301.
84. Idziak S., Haeberlen U., and Zimmerman H. The configuration and the dynamics of the CD₃ groups in methyl deuterated dimethylalonic acide. A single crystal deuteron NMR study C(CD₃)₂(COOD)₂. // Mol. Phys. – 1991. – V. 73. – №. 3. – P. 571 – 583.
85. Reynhardt E. C., Jurga S., and Jurga K. The structure and molecular dynamics of solid n-decylammonium chloride. // Mol. Phys. – 1992. – V. 77. – №. 2. – P. 257 – 278.
86. Баширов Ф. И., Попов Ю. Л., Сайкин К. С., Даутов Р. А. Аппаратура для исследования ядерной магнитной релаксации в лабораторной и вращающейся системах координат. // ПТЭ. – 1971. – Т. 5. – С. 137 – 139.
87. Баширов Ф. И. Ядерная магнитная релаксация и переориентации молекул в кристаллах. Дисс. канд. ф.-м. наук. – Казань: КГУ. – 1972. – 148 с.
88. Bashirov F. I. Symmetrized angular autocorrelation functions. // Magnetic resonance and related phenomena. Extended abstracts of XXVIIth Congress AMPERE. – Казань. – 1994. – Т. 1. – P. 282 – 283.
89. Bashirov F. I. Molecular hindered motion in crystals. // Geometrization of Physics 2. Proceedings of the International Conference. – Kazan: KSU. – 1995. – P. 49 – 57.
90. Bashirov F. I. Proton spin-lattice relaxation in monocrystalline ammonium chloride. // J. Magn. Res. A. – 1996. – V. 222. – P. 1 – 8.

91. Bashirov F. I. Angular autocorrelation functions in molecular crystals: application to NMR-relaxation and Raman spectra. // *Mol. Phys.* – 1997 – V. 91. – №. 2. – P. 281 – 300.
92. Баширов Ф. И. Симметризованные функции корреляции молекулярных физических величин. // *Физико-химические методы исследования структуры и динамики молекулярных систем. Материалы Всероссийского совещания.* – Йошкар-Ола: Мар. ПТИ. – 1994. – Ч. 1. – С. 15 – 18.
93. Баширов Ф. И. Ядерная магнитная релаксация в кристаллах с внутренними вращениями. // *Физико-химические методы исследования структуры и динамики молекулярных систем. Материалы Всероссийского совещания.* – Йошкар-Ола: Мар. ПТИ. – 1994. – Ч. 3. – С. 7 – 10.
94. Баширов Ф. И. Магнитная релаксация квадрупольных ядер в кристаллах с внутренними вращениями. // *Физико-химические методы исследования структуры и динамики молекулярных систем. Материалы Всероссийского совещания.* – Йошкар-Ола: Мар. ПТИ. – 1994. – Ч. 1. – С. 64 – 67.
95. Bashirov F. I. Dynamic group study of molecule motion in crystals. // *Geometrization of Physics 2. Theses of the International Conference.* – Kazan: KSU. – 1995. – P.3.
96. Bashirov F. I. Detection of a spontaneous breakdown of symmetry by NMR-relaxation of protons in NH_4Cl . // *Geometrization of Physics 2. Theses of the International Conference.* – Kazan: KSU. – 1995. – P. 4.
97. Bashirov F. I. The quantitative testing of the motion model for the trigonal symmetry atomic groups by NMR-relaxation. // *Geometrization of Physics 2. Theses of the International Conference.* – Kazan: KSU. – 1995. – P. 5.
98. Баширов Ф. И., Гайсин Н. К. Форма линии релеевского и комбинационного рассеяния света симметричными молекулами в кристаллах. // *Структура и молекулярная динамика полимерных систем. Материалы Всероссийского семинара.* – Йошкар-Ола: Мар. ПТИ. – 1995. – Ч. 2. – С. 12 – 14.

- 99.Баширов Ф. И. Автокорреляционные функции сферических тензоров 2 ранга, симметризованные по точечным группам. // Структура и молекулярная динамика полимерных систем. Материалы Всероссийского семинара. – Йошкар–Ола: Мар. ПТИ. – 1995. – Ч. 2. – С. 15 – 18.
- 100.Баширов Ф. И. Автокорреляционные функции сферических тензоров 1 ранга, симметризованные по кристаллографическим точечным группам. // Структура и динамика молекулярных систем. Материалы 3 Всероссийской конференции. – Йошкар-Ола: Мар. ПТИ. – 1996. – Ч. 4. – С. 39 – 43.
- 101.Баширов Ф. И., Гайсин Н. К. Теория частотной зависимости диэлектрической проницаемости в молекулярных кристаллах. // Структура и динамика молекулярных систем. Материалы 3 Всероссийской конференции. – Йошкар-Ола: Мар. ПТИ. – 1996. – Ч. 4. – С. 43 – 47.
- 102.Bashirov I. F., Bashirov F. I., and Gaisin N. K. The line shape of light scattering in molecular crystals. // Proceedings of 15th International Conference on Raman Spectroscopy, XV-ICORS. – Pittsburgh, USA: John Willey & Sons. – 1996. – P. 292 – 293.
- 103.Bashirov I. F., Bashirov F. I., and Gaisin N. K. Orientational autocorrelation functions of second rank spherical tensors in crystals. // Proceedings of 15th International Conference on Raman Spectroscopy, XV-ICORS. – Pittsburgh, USA: John Willey & Sons. – 1996. – P. 232 – 233.
- 104.Bashirov F. I. NMR-relaxation as quantitative probe of motion model and site symmetry in condensed media. // Abstracts of 7th Chianti workshop on magnetic resonance “Nuclear and electron relaxation” – San Miniato (Pisa), Italy. – May 25 – 31, 1997. – P. 8.
- 105.Bashirov F. I. Spontaneous breakdown of site symmetry in NH_4Cl . // Abstracts of 7th Chianti workshop on magnetic resonance “Nuclear and electron relaxation” – San Miniato (Pisa), Italy. – May 25 – 31, 1997. – P. 9.

106. Bashirov F. I. 2nd rank orientation ACF in molecular crystal. // Abstracts of 7th Chianti workshop on magnetic resonance “Nuclear and electron relaxation” – San Miniato (Pisa), Italy. – May 25 – 31, 1997. – P. 10.
107. Bashirov F. I. Spontaneous breakdown of symmetry in molecular crystals. // Abstracts of 7th international seminar on ferroelastic physics. – Kazan: KSU. – 1997. – P. 06-9.
108. Bashirov F. I. Dynamical symmetry in molecular physics. // Abstract book of the International Conference “Geometrization of Physics III”. – Kazan: KSU. – 1997. – P. 12.
109. Bashirov F. I., Auchadeev F. L., and Gaisin N. K. Theory of dielectric losses in minerals at low frequencies. // Тезисы докладов Международной конференции “Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов”. – Казань: КГУ. – 1997. – С. 121 – 122.
110. Bashirov F. I., Auchadeev F. L., and Gaisin N. K. Line shape of molecular spectra in minerals with hindered internal motion. // Тезисы докладов Международной конференции “Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов”. – Казань: КГУ. – 1997. – С. 145 – 146.
111. Баширов Ф. И. Динамическая симметрия заторможенных движений молекул в кристаллах. // Тезисы докладов Международной конференции “Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов”. – Казань: КГУ. – 1997. – С. 191 – 192.
112. Bashirov F. I. and Gaisin N. K. Shape of molecular infrared absorption and raman scattering lines as probe of hindered molecular motion and site symmetry in crystals. // J. Ram. Spectroscopy. – V. 29. – 1998. – P. 131 – 142.
113. Баширов Ф. И., Аухадеев Ф. Л., Гайсин Н. К. Влияние заторможенных молекулярных движений на спектры кристаллов. // Сборник докладов международной конференции “Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов”. – 1997. – Казань: КГУ. – С. 107 – 117.

114. Bashirov F. I. NMR-relaxation as quantitative probe of hindered motion and site symmetry in molecular crystals. // Extended abstracts of 29th AMPERE – 13th ISMAR, International conference on magnetic resonance and related phenomena, Technische Universitat, Berlin, Germany. – 2 – 7 August, 1998. – Suppl. 1.
115. Bashirov F. I. and Gaisin N. K. Infrared absorption line shape in molecular crystals. // Extended Abstracts of XVIth International Conference on Raman Spectroscopy ICORS-98, Cape Town, South Africa. – 6 – 11 September, 1998. – P. 341 – 342.
116. Bashirov F. I. Hindered molecular motion in condensed media as studied by molecular spectroscopy techniques. // Extended abstracts of XVI-th international conference on Raman spectroscopy – ICORS-98, Cape Town, South Africa. – 6 – 11 September, 1998. – P. 343 – 344.
117. Bashirov F. I. Dielectric properties induced by hindered molecular motion in crystals and liquids. // Eur. Phys. J. AP. – 1999. – V. 8. – P. 99 – 104.
118. Bashirov F. I. and Barry M. F. First rank angular autocorrelation functions symmetrized on crystallographic dynamical point groups. // Revue des sciences, Série: Mathématique – Physique. – République de Guinée, Conakry: Université de Conakry. – 1er Semestre 1999. – № 1. – P. 66 – 69.
119. Bashirov F. I., N'Diaye A. B., Camara M. S., Kaba S., Baldé A. S. et Soumah S. Effet du mouvement freiné des molécules sur la permittivité diélectrique des solides et liquides. // Polytek. – Conakry, République de Guinée: Université de Conakry. – 1999. – V. 1. – № 1. – P. 9 – 12.
120. Bashirov F. I. Molecular dynamics and phase transition in crystalline ammonium chloride. // Extended abstracts of the specialized international Colloque AMPERE. – Vilnius, Lithuania. – September, 18–23, 1999. – P. 26.

121. Bashirov F. I. and N. K. Gaisin. Molecular dynamics and phase transitions in condensed matter studied by dielectric and infrared spectroscopy techniques. // Extended abstracts of the specialized international Colloque AMPERE. – Vilnius, Lithuania. – September, 18–23, 1999. – P. 27–29.
122. Bashirov F. I. Hindered molecular motion and site symmetry in condensed matter: a united description. // Extended abstracts of the Specialized international colloque AMPERE. – Vilnius, Lithuania. – September, 18 – 23, 1999. – P. 30–31.
123. Bashirov F. I. Spectroscopy of the hindered molecular motion in condensed molecular media. // Asian Journal of Spectroscopy. – 2000. – V. 4. – P. 97 – 117.
124. Bashirov F. I., Gaisin N. K., and N'Diaye A. B. Dynamical symmetry effects in spectral line shape induced by condensed state hindered molecular motion. // Proceedings of the XVIIth international conference on Raman spectroscopy, 17th ICORS, Peking University, Beijing, China, – August 20 – 25, 2000. – P. 68 – 69.
125. Bashirov F. I. A united description of hindered molecular motion. // Extended abstracts of the international conference on optical properties of ultra-thin film and related system, ICOUFRS–2000, Xi'An, China. – August, 27 – 30, 2000. – P. 81 – 82.
126. Bashirov F. I. and Gaisin N. K. Infrared absorption line shape in molecular crystals and liquids. // Extended Abstracts of the international conference on optical properties of ultra-thin film and related system, ICOUFRS-2000, Xi'An, China. – August, 27 – 30, 2000. – P. 83 – 84.
127. Bashirov F. I. and Gaisin N. K. Dielectric and infrared study of lattice dynamics in molecular crystals and liquids. // Abstract book of the 9th international seminar on ferroelastics physics. – Voronezh: Voronezh State Technical University. – September, 11 – 14 , 2000. – P. 92.

128. Bashirov F. I., Barry M. F., N'Diaye A. B. Fonctions angulaires d'autocorrelation des tenseurs sphériques de deuxième rang adaptées aux cristaux moléculaires. // Revue des sciences. Série: Mathématique – Physique. – République de Guinée, Conakry : Université de Conakry. – 2000. – № 3. – P. 36–40.
129. Bashirov F. I. and Gaisin N. K. Incoherent neutron scattering law in molecular solids and liquids. // Abstract book of the 3rd International Seminar on Ferroelastics Physics. – Voronezh: Voronezh State Technical University. – September, 11 – 14 , 2000. – P. 90.
130. N'Diaye A. B. and Bashirov F. I. Diffusion incohérente des neutrons par les molécules. // Polytek 2. – République de Guinée, Conakry: Université de Conakry. – 2000. – V. 2. – №1. – P. 59 – 61.
131. Bashirov F. I. Angular auto-correlation functions in molecular crystals and liquids: application to incoherent neutron scattering law. // Mol. Phys. – 2001. – V. 99. – P. 25 – 32.
132. Баширов Ф. И. Спонтанное нарушение симметрии в молекулярных кристаллах. // Кристаллография. – 2001. – Т. 46. – № 3. – С. 494 – 499.
133. Bashirov F. I. and N'Diaye A. B. Symmetry properties of incoherent neutron scattering functions in molecular crystals. // Геометризация физики 5. Тезисы докладов международной конференции. – Казань: КГУ. – 2001. – С. 7.
134. Баширов Ф. И., Гайсин Н. К. Функция некогерентного рассеяния нейтронов в молекулярных кристаллах и жидкостях. // Химическая физика. – 2002. – Т. 21. – № 3. – С. 32 – 40.
135. Баширов Ф. И., Гайсин Н. К. Форма линии некогерентного рассеяния нейтронов в кристаллах, обусловленная молекулярным движением. Всероссийская конференция "Структура и динамика молекулярных систем". Сборник тезисов. Уфа: Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН. – 2002. – С. 17.

- 136.Баширов Ф. И., Гайсин Н. К. Форма линии некогерентного рассеяния нейтронов в кристаллах, обусловленная молекулярным движением. // Структура и динамика молекулярных систем. Материалы Всероссийской конференции. – Уфа: Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН. – 2002. – С. 56 – 59.
- 137.Wall T. T. Time correlations from infrared bands of HDO. // J. Chem. Phys. – 1969. – V. 52. – №. 5. – P. 2792 – 2793.
- 138.Сидорова А. И., Батищева М. Г., Шерматов Э. Н. Температурное уширение инфракрасной полосы поглощения ацетонитрила и его связь с вращательной подвижностью молекул. // Сб. статей. Оптика и спектроскопия. Молекулярная спектроскопия. Т. 2. – М.–Л.: Наука. – 1963. – С. 188 – 191.
- 139.Вигнер Е. П. Теория групп и ее приложения к квантово–механической теории спектров. – М.: ИЛ. – 1961. – 423 с.
- 140.Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. – М.: Физматгиз. – 1963. – 703 с.
- 141.Петрашень М. И., Трифонов Е. Д. Применение теории групп в квантовой механике. – М.: Наука. – 1967. – 234 с.
- 142.Нокс Р., Голд А. Симметрия в твердом теле. – М.: Наука. – 1970. – 424 с. (Пер. с англ. Knox R. S. and Gold A. Symmetry in the solid state. – New York, Amsterdam: W. A. Benjamin, Inc. – 1964.)
- 143.Штрайтвольф Г. Теория групп в физике твердого тела. – М.: Мир. – 1971. – 262 с. (Пер. с нем. Streitwolf H. Gruppentheorie in der festkorperphysik. – Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft. – 1967.)
- 144.Tomita K. States of solid methane as inferred from nuclear magnetic resonance. // Phys. Rev. – 1953. – V. 89. – №. 2 – P. 429 – 438.
- 145.Watton A., Sharp A.R., Petch H. E., and Pintar M. M. Proton magnetic resonance study of the spin-symmetry states of ammonium ions in solids. // Phys. Rev. B. – 1972. – V. 5. – P. 4281 – 4291.

146. Pintar M. M. Effect of molecular tunneling on NMR absorption and relaxation in solids. // NMR – 13. – Springer Verlag. – 1976. – P. 125 – 136.
147. Альтшулер С. А., Козырев Б. М. Электронный парамагнитный резонанс. – М.: Наука. – 1972. – 672 с. (1е изд. М.: Физматгиз. – 1961. – 368 с.)
148. Halford R. S. Motion of molecules in condensed systems: I. Selection rules, relative intensities, and orientation effects for Raman and infra-red spectra. // J. Chem. Phys. – 1946. – V. 14. – №. 1. – P. 8 – 15.
149. Bhagavantam S. and Venkataryudu T. // Proc. Indian Acad. Sci. – 1939. – V. 9. – P. 224 – 231.
150. Hornig D. F. The vibrational spectra of molecules and complex ions in crystals. I. General theory. // J. Chem. Phys. – 1948. – V. 16. – №. 11. – P. 1063 – 1076.
151. Татевский В.М. Теория физико-химических свойств молекул и веществ. – М.: Изд. МГУ. – 1987. – 282 с.
152. Вигнер Е. П. Симметрия и законы сохранения. // УФН. – 1964. – Т. 83. – С. 729 – 739.
153. Барут А., Рончка Р. Теория представлений групп и ее приложения. – М.: Мир. – 1980. – Т. 2. – 386 с.
154. Аронсон Э. Б., Малкин И. А., Манько В. И. Динамические симметрии в квантовой теории. – ЭЧАЯ. – Т. 5. – 1974. – 122 с.
155. Банкер Ф. Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия. – М.: Мир. – 1981. – 451 с.
156. Леушин А. М. Таблицы функций, преобразующихся по неприводимым представлениям кристаллографических точечных групп. – М.: Наука. – 1968. – 142 с.
157. Богородицкий Н. П., Волокобинский Ю. М., Воробьев А. А., Тареев Б. М. – Теория диэлектриков. – М.–Л.: Энергия. – 1965. – 344 с.

- 158.Архипов В. И., Гусев Ю. А. Автокорреляционная функция угловой скорости как функция памяти диэлектрической поляризации жидкости в длинноволновой области. // Химическая физика. – 1992. – Т. 11. – С. 1631 – 1639.
- 159.Казаченко Л. П. Молекулярная спектроскопия жидкостей. – Минск: Изд. БГУ. – 1978. – 298 с.
- 160.Конингстайн И. А. Введение в теорию комбинационного рассеяния света. – М.: Мир. – 1975. – 192 с.
- 161.Иванов Е. Н., Валиев К. А. // Опт. и спектр. – 1965. – Т. 19. – С. 897 – 902.
- 162.Иванов Е. Н., Валиев К. А., Бильданов М. М. // Опт. и спектр. – 1967. – Т. 2. – С. 319 – 325.
- 163.Валиев К. А., Иванов Е. Н. К теории релеевского рассеяния света. // Опт. и спектр. – 1973. – Т 34. – Вып. 1. – С. 157 – 162.
- 164.Иванов Е. Н., Валиев К. А. К теории рассеяния света двухатомными молекулами. // Опт. и спектр. – 1973. – Т 35. – Вып. 2. – С. 289 – 294.
- 165.Rousseau D. I., Miller R. E., and Leroi G. E. Raman spectrum of crystalline sodium nitrate. // J. Chem. Phys. – 1968. – V. 48. – №. 8. – P. 3409 – 3413.
- 166.Miller R. E., Getty R. R., Treuil K. L., and Leroi G. E. Raman spectrum of crystalline lithium nitrate. // J. Chem. Phys. – 1969. – V. 51. – №. 4. – 1385 – 1389.
- 167.Уилкинсон Г. Р. Спектры комбинационного рассеяния ионных, ковалентных и металлических кристаллов. // Применение спектров комбинационного рассеяния. – М.: Мир. – 1977. – С. 408 – 578.
- 168.Bartel J., Bachhuber K., Buchner R., and Hetzenaner H. // Chem. Phys. Lett. – 1990. – V. 165. – P. 369.
- 169.Baessler H., Beard R. B., and Labes M. M. Dipole relaxation in a liquid crystal. // J. Chem. Phys. – 1969. – V. 52. – №. 5. – P. 2253 – 2259.
- 170.Auty P. P. and Cole R. H. Dielectric spectroscopy of ice. // J. Chem. Phys. – 1952. – V. 20. – P. 1309 – 1313.

171. Melveger A. J., Khanna R. K., and Lippincott E. R. Polarized infrared and Raman spectra of single crystal CsNO_3 -II. // J. Chem. Phys. – 1969. – V. 52. – №. 5. – P. 2747 – 2751.
172. Lunelli B. and Pecile C. Polarized infrared spectra of TCNQ and TCNQ- d_4 single crystals. // J. Chem. Phys. – 1969. – V. 52. – №. 5. – P. 2375 – 2384.
173. Marzocchi M. P. and Manzelli P. Infrared spectrum of crystalline CH_2Cl_2 and CD_2Cl_2 . Polarization measurements and crystal structure. // Chem. Phys. – 1969. – V. 52. – №. 5. – P. 2630 – 2639.
174. Brows C. W., Obremsci R. J., Lippincott E. Vibrational spectra of single crystals. Polymorphic solids of cyclohexane- d_{12} . // J. Chem. Phys. – 1969. – V. 52. – №. 5. – P. 2253 – 2259.
175. Савуа Р. Спектры комбинационного рассеяния молекулярных кристаллов. // Применение спектров комбинационного рассеяния. – М: Мир. – 1977. – С. 355 – 407.
176. Dinculescu S., Lebey T., Loubère A., and Ai Bui. Mesure direct de la permittivité complexe de matériaux à faibles pertes dans une gamme de fréquences inférieure au Hertz. // J. de Phys. III France – V. 6. – 1996. – P. 991 – 1004.
177. Hubbard P. S. Nonexponential nuclear magnetic relaxation by quadrupole interactions. // J. Chem. Phys. – 1970. – V. 53. – №. 3. – P. 985 – 987.
178. Gutowsky H. S., Pake G. E., and Berson R. Structural investigation by means of nuclear magnetism. III. Ammonium halides. // J. Chem. Phys. – 1954. – V. 22. – №. 4. – P. 643 – 650.
179. Purcell E. M. Nuclear resonance in crystals. // Physica. – 1951. – V. 17. – №. 3 – 4. – P. 282 – 307.
180. Woessner D. E. and Snowden B. S., Jr. Temperature dependence studies of proton and deuteron spin-lattice relaxation in ammonium chloride. // J. Phys. Chem. – 1967. – V. 71. – P. 952 – 956.

181. Shimomura K., Kodama T., and Negita H. Proton spin-lattice relaxation in NH_4Cl . // J. Phys. Soc. Japan. – 1971. – V. 31. – P. 1291.
182. Woessner D. E. and Snowden B. S., Jr. Proton spin-lattice relaxation temperature dependence in ammonium bromide. // J. Chem. Phys. – 1967. – V. 47. – №. 2. – P. 378 – 381.
183. Woessner D. E. and Snowden B. S., Jr. Spin-lattice relaxation and phase transitions in deuterated ammonium bromide. // J. Chem. Phys. – 1967. – V. 47. – №. 7. – P. 2361 – 2363.
184. O'Reilly D. E. and Tsang T. Magnetic resonance studies of ferroelectric methylammonium alum. // Phys. Rev. – 1967. – V. 157. – №. 2. – P. 417 – 426.
185. Kydon D. W., Petch H. E., and Pintar M. Spin-lattice relaxation times in deuterated ferroelectric ammonium sulphate and fluoroberyllate. // Chem. Phys. – 1969. – V. 51. – №. 2. – P. 487 – 491.
186. Brown R. J. C. Proton magnetic relaxation in NH_4IO_4 . // J. Magn. Res. – 1981. – V. 42. – P. 1 – 4.
187. Ахмедов А. Г., Петров Г. Т., Даутов Р. А. Изучение внутренних движений в некоторых твердых телах импульсным методом ЯМР. // ФТТ. – 1966. – Т. 8. – С. 858 – 861.
188. Rigny P. and Virlet J. NMR study of molecular motions near the solid-solid transition in the metal hexafluorides. // Chem. Phys. – 1969. – V. 51. – №. 9. – P. 3807 – 3819.
189. Reynhardt E. C., Watton A., and Petch H. E. NMR study of ionic motions in ammonium bifluoride. // J. Chem. Phys. – 1979. – V. 71. – №. 11. – 4421 – 4429.
190. Shenoy R. K., Sundaram C. S., and Ramakrishna J. // Proton spin-lattice relaxation in sodium ammonium selenate dihydrate $\text{NaNH}_4\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. // Phys. Stat Sol. – 1980. – V. A62. – №. 1. – P. 93 – 96.
191. Dong R. Y. NMR Study of alloys exhibiting a reentrant nematic phase. // J. Chem. Phys. – 1981. – V. 75. – №. 6. – P. 2621 – 2625.

192. Grottel M., Kozak A., and Pazak Z. ^1H and ^{19}F NMR study of ion dynamics in tris-guanidinium heptafluorozirconate $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_3\text{ZrF}_7$ // Phys. Stat. Sol. – 1998. – V. B207. – P. 333 – 339.
193. Sears V. F. // Can. J. Phys. – 1966. – V. 44. – P. 1279 – 1283.
194. Larson K. E. Rotational motion of molecules and neutron scattering. // J. Chem. Phys. – 1973. – V. 59. – № 9. – P. 4612 – 4620.
195. Skold K. and Dahlborg U. Reorientation of the NH_4^+ ion in NH_4Cl in phase II // Solid State Comm. – 1973. – V. 13. – № 5. – P. 543 – 546.
196. Allen G. and Higgins J. S. // Reports Progr. Phys. – 1973. – V. 36. – P. 1073 – 1094.
197. De Raedt B. and Michel K. H. // Phys. Rev. B. – 1979. – V. 19. – P. 767 – 778.
198. Dolling G., Powell B. M., and Sears V. F. Neutron diffraction study of the plastic phase of polycrystalline SF_6 and CBr_4 . // Mol. Phys. – 1979. – 37. – № 6. – P. 1859 – 1883.
199. Bée M., Amoureux J. P., and Lechner, R. E. Molecular motions in plastic succinonitrile: correlation times from incoherent neutron scattering. // Mol. Phys. – 1980. – 39. – № 4. – P. 945 – 961.
200. Bée M., Amoureux J. P., Lechner R. E. C_4 -rotational jumps in plastic adamantane. The proof of the existence and uniqueness. // Mol. Phys. – 1980. – V. 40. – № 3. – P. 617 – 641.
201. Bée M., Amoureux J. P., and Dianoux A. J. Incoherent quasi-elastic neutron scattering study of molecular motion in 1-cyanoadamantane. // Mol. Phys. – 1980. – V. 41. – № 2. – P. 325 – 329.
202. Bée M. and Amoureux J. P. Temperature dependence of the molecular reorientation rates in the plastic solid phase of 1-fluoroadamantane. An incoherent quasi-elastic neutron scattering study. // Mol. Phys. – 1983. – V. 50. – № 4. – P. 585 – 602.
203. Powell B. M., Press W., Dolling G., and Sears V. F. Orientational disorder and the phase transition in hexafluoroethane. // Mol. Phys. – 1984. – V. 53. – № 4. – P. 941 – 949.

204. Bée M. and Amoureux J. P. Molecular reorientations of triethylenediamine (TEDA) in its plastic solid phase. An incoherent quasi-elastic neutron scattering study. // *Mol. Phys.* – 1985. – V. 55. – № 3. – P. 637 – 652.
205. Gerlach P. N., Torrie B. H., and Powell B. M. The crystal structures and phase transition of methyl bromide CH_3Br and CB_3Br . // *Mol. Phys.* – 1986. – V. 57. – № 5. – P. 919 – 930.
206. Sourisseau C. and Guillaume F. Inelastic and quasi-elastic neutron scattering study of the reorientational motions in the layer type compound $\{\text{NH}_3(\text{CH}_3)_3\text{NH}_3\}\text{MnCl}_4$. // *Mol. Phys.* – 1986. – V. 58. – № 2. – P. 413 – 438.
207. Powell B. M. and Dove M. T. Orientational ordering and the low temperature structure of SF_6 . // *Mol. Phys.* – 1987. – V. 62. – № 5. – P. 1127 – 1161.
208. Farman H. Structural studies of cyclopentane C_5D_{12} by neutron diffraction. II. Plastic crystal phase. // *Mol. Phys.* – 1991. – V. 73. – № 4. – P. 855 – 871.
209. Besnard M. et al. Incoherent neutron scattering study of the cyclopentane in condensed state. // *Mol. Phys.* – 1991. – V. 73. – № 5. – P. 1059 – 1076.
210. Bee M., Giroud-Godquin A. M., Maldivi P., and Williams J. Incoherent quasi-elastic neutron scattering study of highly oriented fibres of copper laurate in the columnar mesophase. // *Mol. Phys.* – 1994. – V. 81. – № 1. – P. 57 – 68.
211. Ferid Bashirov. NMR-Relaxation in Molecular Crystals. New Approach of Simulating the Hindered Molecular Motion. // *Book of Abstracts. Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter. International Symposium and Summer School in Saint Petersburg. 12-16 July, 2004, S-Pb* – P. 13.
212. Bashirov F. I. Incoherent Neutron Scattering Function in Molecular Crystals and Liquids. // *Abstracts of the 7th International Conference on Quasi-Elastic Neutron Scattering (QENS-2004). 1-4 September, 2004. Arcachon, France.* – PS II.1.
213. Bashirov F. I. United approach to studying the hindered molecular motion in liquids and solids by dielectric and infrared spectroscopy techniques. // *Abstracts of the 3rd International Conference on Physics of liquid matter: modern problems (PLM MP-2005) May 27-31, 2005. Kyiv, Ukraine.* – P. 68.